

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-210627

(43)Date of publication of application : 03.08.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065

H01L 21/312

H01L 21/768

(21)Application number : 2000-117680

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 19.04.2000

(72)Inventor : KANEGAE KENJI  
IMAI SHINICHI  
NAKAGAWA HIDEO

(30)Priority

Priority number : 11325527

Priority date : 16.11.1999

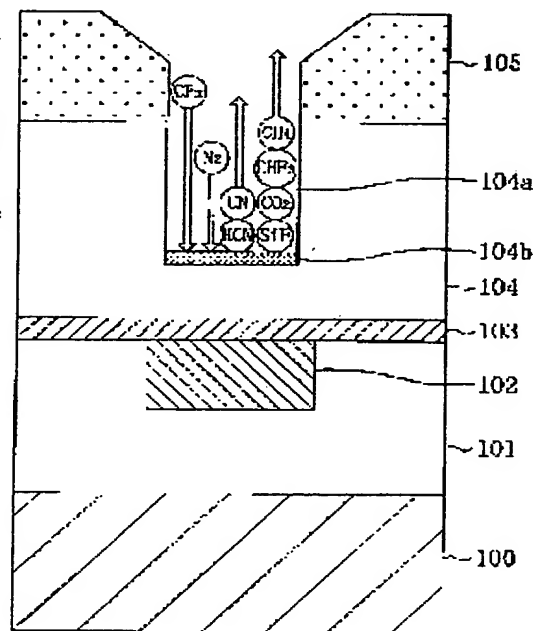
Priority country : JP

## (54) ETCHING METHOD, SEMICONDUCTOR DEVICE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve etching rate for anorganic and inorganic hybrid film.

SOLUTION: Plasma etching for an organic and inorganic hybrid film 104, which is indicated as  $\text{SiC}_x\text{HyO}_2$  ( $x>0$ ,  $y\geq 0$  and  $z>0$ ) is made using an etching gas. Carbon components are made to escape from the surface of the organic and inorganic hybrid film 104 by nitrogen contained in the etching gas, and the property of the surface is improved. The plasma etching for the improved surface is properly made by the etching gas containing fluorine and carbon.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-210627

(P2001-210627A)

(43) 公開日 平成13年8月3日 (2001.8.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/312	A 5 F 0 0 4
21/312			M 5 F 0 3 3
		21/302	L 5 F 0 5 8
21/768		21/90	A
			J

審査請求 有 請求項の数19 O L (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-117680(P2000-117680)

(22) 出願日 平成12年4月19日 (2000. 4. 19)

(31) 優先権主張番号 特願平11-325527

(32) 優先日 平成11年11月16日 (1999. 11. 16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 鎌ヶ江 健司

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内

(72) 発明者 今井 伸一

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内

(74) 代理人 100077931

弁理士 前田 弘 (外1名)

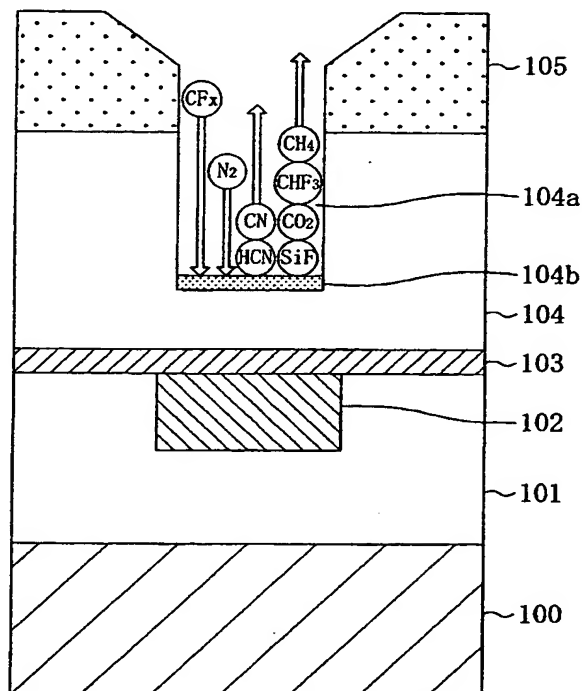
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エッチング方法、半導体装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機無機ハイブリッド膜に対するエッチングレートを向上させる。

【解決手段】  $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $z > 0$ ) で表される有機無機ハイブリッド膜104を、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを用いてプラズマエッチングする。エッチングガスに含まれる窒素により、有機無機ハイブリッド膜104の表面部から炭素成分が脱離して、該表面部は改質される。改質した表面部はフッ素及び炭素を含むエッチングガスにより良好にプラズマエッチングされる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z > 0$ ) で表される有機無機ハイブリッド膜をプラズマエッチングするエッチング方法であって、

前記有機無機ハイブリッド膜に対して、該有機無機ハイブリッド膜の表面部から炭素成分を脱離させながらプラズマエッチングを行なうことを特徴とするエッチング方法。

【請求項 2】 前記プラズマエッチングは、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを用いて行なうことを特徴とする請求項 1 に記載のエッチング方法。

【請求項 3】 前記エッチングガスには  $\text{CO}$  又は  $\text{CO}_2$  が含まれていることを特徴とする請求項 2 に記載のエッチング方法。

【請求項 4】  $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z > 0$ ) で表される有機無機ハイブリッド膜をプラズマエッチングするエッチング方法であって、

前記有機無機ハイブリッド膜の表面部から炭素成分を脱離させる第 1 の工程と、炭素成分が脱離した前記表面部に対してプラズマエッチングを行なう第 2 の工程とを交互に繰り返し行なうことを特徴とするエッチング方法。

【請求項 5】 前記第 1 の工程は、窒素を含むガスを用いて行なうと共に、前記第 2 の工程は、フッ素及び炭素を含むエッチングガスを用いて行なうことを特徴とする請求項 4 に記載のエッチング方法。

【請求項 6】 前記窒素を含むガスは、水素と窒素との混合ガス又はアンモニアガスであることを特徴とする請求項 5 に記載のエッチング方法。

【請求項 7】 基板上に形成された配線層の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z \geq 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に多いエッチングストッパー膜を堆積する工程と、

前記エッチングストッパー膜の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z > 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に少ない層間絶縁膜を堆積する工程と、

前記層間絶縁膜に対してプラズマエッチングを行なって、前記層間絶縁膜にコンタクトホールを形成する工程とを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 前記プラズマエッチングは、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを用いて行なうことを特徴とする請求項 7 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 基板上に形成された配線層の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z \geq 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に少ない第 1 の層間絶縁膜を堆積する工程と、

前記第 1 の層間絶縁膜の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z > 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に多い第 2 の層間絶縁膜を堆

積する工程と、

前記第 2 の層間絶縁膜及び第 1 の層間絶縁膜に対して順次プラズマエッチングを行なって、前記第 2 の層間絶縁膜に、底面に向かうにつれて径が小さくなる第 1 の開口部を形成すると共に、前記第 1 の層間絶縁膜に、壁面が底面に対して垂直である第 2 の開口部を形成する工程とを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 前記プラズマエッチングは、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを用いて行なうことを特徴とする請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 基板上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z > 0$ ) で表される層間絶縁膜を堆積する工程と、

前記層間絶縁膜に対して、該層間絶縁膜の表面部から炭素成分を脱離させないか又は炭素成分の脱離を抑制しながら第 1 のプラズマエッチングを行なって、前記層間絶縁膜に、底面に向かうにつれて径が小さくなる第 1 の開口部を形成する工程と、

前記層間絶縁膜に対して、該層間絶縁膜の表面部からの炭素成分の脱離を促進しながら第 2 のプラズマエッチングを行なって、前記層間絶縁膜における前記第 1 の開口部に下側に、壁面が底面に対して垂直である第 2 の開口部を形成する工程とを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 前記第 1 のプラズマエッチングは、フッ素、炭素及び窒素を含み且つ窒素の割合が相対的に少ない第 1 のエッチングガスを用いて行なうと共に、前記第 2 のプラズマエッチングは、フッ素、炭素及び窒素を含み且つ窒素の割合が相対的に多い第 2 のエッチングガスを用いて行なうことを特徴とする請求項 11 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 基板上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z > 0$ ) で表される層間絶縁膜を堆積する工程と、

前記層間絶縁膜の上面又は表面部に、炭素成分を含まない酸化シリコン膜を形成する工程と、

前記酸化シリコン膜の上に、化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、前記レジスト膜からなるレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 前記酸化シリコン膜は、前記層間絶縁膜の表面部から炭素成分を脱離させることにより形成することを特徴とする請求項 13 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 15】 基板上に形成された配線層の上にエッチングストッパー膜を堆積した後、該エッチングストッパー膜の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z > 0$ ) で表される層間絶縁膜を堆積する工程と、

前記層間絶縁膜にコンタクトホールを形成する工程と、  
前記層間絶縁膜の上に、化学増幅型レジスト材料からなり且つ配線溝形成用開口部を有するレジストパターンを形成すると共に、前記コンタクトホールの底部に前記化学増幅型レジスト材料からなり前記エッチングストッパー膜を保護する保護膜を形成する工程と、  
前記層間絶縁膜に対して前記レジストパターンを用いてプラズマエッチングを行なって、前記層間絶縁膜に配線溝を形成する工程とを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 16】 基板上に形成された配線層の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z \geq 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に多いエッチングストッパー膜を堆積する工程と、  
前記エッチングストッパー膜の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z > 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に少ない層間絶縁膜を堆積する工程と、  
前記層間絶縁膜の上に CMP ストッパー膜を堆積する工程と、  
前記 CMP ストッパー膜の上に、コンタクトホール形成用の開口部を有するレジストパターンを形成する工程と、  
前記 CMP ストッパー膜に前記レジストパターンの開口部を転写した後、前記層間絶縁膜に対して、該層間絶縁膜の表面部から炭素成分を脱離させながらプラズマエッチングを行なって、前記層間絶縁膜にコンタクトホールを形成する工程と、  
前記レジストパターンを除去した後、前記 CMP ストッパー膜の上に導電膜を前記コンタクトホールが充填されるように堆積する工程と、  
前記導電膜における前記 CMP ストッパー膜の上に露出している部分を CMP 法により除去して、前記導電膜からなるプラグを形成する工程とを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 17】 基板上に形成された下層配線の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z \geq 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に多いエッチングストッパー膜を堆積する工程と、  
前記エッチングストッパー膜の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z > 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に少ない層間絶縁膜を堆積する工程と、  
前記層間絶縁膜の上に CMP ストッパー膜を堆積する工程と、  
前記 CMP ストッパー膜の上に、コンタクトホール形成用の開口部を有する第 1 のレジストパターンを形成する工程と、  
前記 CMP ストッパー膜に前記第 1 のレジストパターンの開口部を転写した後、前記層間絶縁膜に対して、前記

第 2 の有機無機ハイブリッド膜の表面部から炭素成分を脱離させながらプラズマエッチングを行なって、前記層間絶縁膜にコンタクトホールを形成する工程と、  
前記第 1 のレジストパターンを除去した後、前記 CMP ストッパー膜の上に、配線溝形成用の開口部を有する第 2 のレジストパターンを形成する工程と、  
前記 CMP ストッパー膜に前記第 2 のレジストパターンの開口部を転写した後、前記層間絶縁膜に対して、該層間絶縁膜の表面部から炭素成分を脱離させながらプラズマエッチングを行なって、前記層間絶縁膜に配線溝を形成する工程と、  
前記 CMP ストッパー膜の上に導電膜を前記コンタクトホール及び配線溝が充填されるように堆積する工程と、  
前記導電膜における前記 CMP ストッパー膜の上に露出している部分を CMP 法により除去して、前記導電膜からなるプラグ及び上層配線を形成する工程とを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 18】 基板上に形成された配線層の上に形成されており、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z \geq 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に多いエッチングストッパー膜と、  
前記エッチングストッパー膜の上に形成されており、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z > 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に少ない層間絶縁膜と、  
前記層間絶縁膜に、プラズマエッチングにより形成されたコンタクトホールとを備えていることを特徴とする半導体装置。

【請求項 19】 基板上に堆積されており、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z \geq 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に少ない第 1 の層間絶縁膜と、  
前記第 1 の層間絶縁膜の上に堆積されており、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z \geq 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に多い第 2 の層間絶縁膜と、  
前記第 2 の層間絶縁膜にプラズマエッチングにより形成され、底面に向かうにつれて径が小さくなる第 1 の開口部と、

前記第 1 の層間絶縁膜における前記第 1 の開口部の下側にプラズマエッチングにより形成され、壁面が底面に対して垂直である第 2 の開口部とを備えていることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z > 0$ ) で表される有機無機ハイブリッド膜をエッチングする方法、前記の有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜を有する半導体装置及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年における半導体集積回路装置においては、微細化及び高集積化の要求に対応するため多層配線構造が採用されており、下層配線と上層配線との間に設けられる層間絶縁膜としては、従来から酸化シリコン膜( $\text{SiO}_2$ )が用いられてきた。また、多層配線構造を採用する場合には、層間絶縁膜にプラズマエッチングにより下層配線と接続するコンタクトホールが形成される。

【0003】以下、第1の従来例として、シリコン酸化膜からなる層間絶縁膜にコンタクトホールを形成するエッチング方法について、図22(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0004】まず、図22(a)に示すように、半導体基板10の上に堆積された絶縁膜11に周知の方法により例えば銅からなる下層配線12を形成した後、該下層配線12の上に、例えば窒化シリコン膜( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )からなりエッチング時に下層配線12が酸化することを防止すると共にエッチングを停止する機能を有するエッチングストッパー膜13を堆積する。次に、エッチングストッパー膜13の上に酸化シリコン膜( $\text{SiO}_2$ )からなる層間絶縁膜14を堆積した後、該層間絶縁膜14の上に、コンタクトホール形成用の開口部を有するレジストパターン15を形成する。尚、下層配線12の側面及び底面は通常バリアメタルにより覆われているが、ここでは、バリアメタルは省略して示している。

【0005】次に、レジストパターン15をマスクとして層間絶縁膜14に対して、 $\text{CF}_4$ ガス、 $\text{C}_2\text{F}_6$ ガス、 $\text{C}_3\text{F}_8$ ガス、 $\text{CHF}_3$ ガス、 $\text{C}_3\text{F}_8$ ガス又は $\text{C}_4\text{F}_8$ ガス等のように、フッ素及び炭素を含むエッチングガスを用いてプラズマエッチングを行なうと、図22(b)に示すように、層間絶縁膜14にコンタクトホール16を形成する。

【0006】次に、図22(c)に示すように、酸素プラズマを用いるアッシングによりレジストパターン15を除去した後、図22(d)に示すように、エッチングストッパー膜13におけるコンタクトホール16に露出している部分を除去する。

【0007】ところで、近時においては、多層配線構造の一層の微細化及び高集積化が求められており、これに伴って、配線層における信号の遅延が半導体集積回路の動作速度に大きな影響を及ぼすようになってきた。

【0008】そこで、配線層における信号遅延を低減するため、層間絶縁膜に低誘電率膜( $\epsilon = 2 \sim 3$ )を用いる方法が提案されており、低誘電率膜としては、有機化合物を主成分とする有機絶縁膜、フッ素含有酸化シリコン( $\text{SiOF}$ )からなるフッ素含有絶縁膜、及び $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ )で表される有機無機ハイブリッド膜等が知られている。また、特開平10-125674号公報においては、ヘキサメチルジシロ

キサン(HMDSO)を材料ガスとして堆積された、炭素及び水素を含む酸化シリコン膜からなる有機無機ハイブリッド膜が提案されている。

【0009】ところが、有機絶縁膜はレジスト膜と組成が似ているため、有機絶縁膜の上に形成されたレジストパターンを、酸素プラズマを用いるアッシングにより除去しようとする、有機絶縁膜が酸素プラズマにより損傷を受けるという問題がある。また、フッ素含有絶縁膜は、下地膜との密着性が悪いと剥離し易いと共に、機械的強度及び耐熱性に劣るという問題がある。

【0010】これに対して、有機無機ハイブリッド膜は、比誘電率がフッ素含有絶縁膜よりも大幅に低いと共に、機械的強度の点においてフッ素含有絶縁膜と同等である。また、有機無機ハイブリッド膜は、レジスト膜と組成が似ていないため、酸素プラズマにより損傷を受けにくいので、レジストパターンを酸素プラズマを用いるアッシングにより除去することが可能である。

【0011】従って、比誘電率が低い層間絶縁膜としては有機無機ハイブリッド膜が有望視されている。

【0012】また、半導体集積回路装置の微細化及び高集積化の要求に対応するため、層間絶縁膜に形成されるコンタクトホールの開口径が微細になると共にコンタクトホールのアスペクト比が大きくなっていく。ところが、このような微細で且つアスペクト比が大きいコンタクトホールに導電膜を確実に埋め込むことは困難である。

【0013】そこで、例えば特開平8-191062号公報に示されるように、コンタクトホールにおける開口部近傍の径を底部近傍の径よりも大きくして、導電膜のコンタクトホールへの埋め込みを容易にする技術が提案されている。

【0014】以下、第2の従来例として、特開平8-191062号公報に示されているエッチング方法について、図23(a)～(d)を参照しながら説明する。尚、図23(a)～(d)においては下層配線は省略している。

【0015】まず、図23(a)に示すように、半導体基板10の上に堆積された酸化シリコン膜からなる層間絶縁膜14の上に、コンタクトホール形成用の開口部15aを有するレジストパターン15を形成する。

【0016】次に、図23(b)に示すように、層間絶縁膜14に対して、レジストパターン15をマスクとすると共にフッ素及び炭素を含むエッチングガスを用いて異方性ドライエッチングを行なうことにより、コンタクトホール16を層間絶縁膜14の途中にまで形成する。

【0017】次に、層間絶縁膜14に対して、酸素ガスを含むエッチングガスを用いて等方性ドライエッチングを行なう。このようにすると、図23(c)に示すように、レジストパターン15の開口部15aの径が大きくなると共に、コンタクトホール16の開口部の近傍の径

が拡大して開口部近傍の壁面がテーパ状になる。

【0018】次に、図23(d)に示すように、レジストパターン15を除去した後、図示は省略しているが、層間絶縁膜14の上に導電膜を堆積すると、該導電膜はコンタクトホール16に確実に充填される。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】(第1の課題)ところで、有機無機ハイブリッド膜に微細なコンタクトホールを形成するためのプラズマエッチングは、酸化シリコン膜をプラズマエッチングする場合と同様、Si-O結合を切断することができる、フッ素及び炭素を含むエッチングガスを用いて行われるのが通常である。

【0020】しかしながら、有機無機ハイブリッド膜に対して、酸化シリコン膜の場合と同じエッチングガスを用いて且つ同じ条件でエッチングを行なうと、エッチングレートが大きく低下し、極端な場合にはエッチングが停止してしまうという問題がある。エッチングレートの低下は、スルーショットが低下するのみならず、層間絶縁膜に対するエッチングレートとレジストパターンに対するエッチングレートとの差が小さくなってエッチング選択比が十分に確保できない。

【0021】もっとも、エッチングガスに酸素ガスを添加すると、有機無機ハイブリッド膜に対するエッチングレートは大きくなるが、レジストパターン15がエッチングされ易くなって、層間絶縁膜14のレジストパターン15に対するエッチング選択比が低下してしまう。

【0022】また、エッチングガスに酸素ガスを添加すると、エッチングストッパー膜13を構成する窒化シリコン膜に対するエッチングレートが大きくなるため、層間絶縁膜14Bのエッチングストッパー膜13に対するエッチング選択比が低下してしまう。

【0023】従って、エッチングガスに酸素ガスを添加することは好ましくない。

【0024】前記に鑑み、本発明は、有機無機ハイブリッド膜に対して良好にプラズマエッチングを行なえるようにすることを第1の目的とする。

【0025】(第2の課題)ところで、前述したように、例えば銅膜からなる下層配線12の上には、窒化シリコン膜からなるエッチングストッパー膜13が堆積されているが、窒化シリコン膜の比誘電率は、7程度であって、有機無機ハイブリッド膜の比誘電率に比べて極めて大きい。

【0026】このため、有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜14Bを用いて比誘電率の低減を図っているにも拘わらず、下層配線と上層配線との間における比誘電率の低減が十分に実現できないという問題がある。

【0027】前記に鑑み、本発明は、エッチングストッパー膜の比誘電率を低くすることにより、下層配線と上層配線との間の比誘電率を低減することを第2の目的とする。

【0028】(第3の課題)前述の第2の従来例は、コンタクトホールにおける開口部近傍をテーパ形状にするために、エッチングガスに酸素ガスを添加することにより、レジスト膜をより等方的にエッチングすることによってレジスト膜の開口径を拡げながらエッチングする技術である。しかしながら、第2の従来例によると、レジスト膜に対するエッチング量が大きいため、アスペクト比の大きいコンタクトホールを形成するべくレジスト膜の膜厚を大きくすることはできない。このため、第2の従来例は、アスペクト比の大きいコンタクトホールを形成する際に適用することは困難である。特に、有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜にテーパ形状のコンタクトホールを形成する際に、レジスト膜に対するエッチング量をどのようにして低減するかは大きな課題である。

【0029】また、レジスト膜の開口径はそのままにしておいて、フッ素及び炭素を含むエッチングガスを用いることにより、コンタクトホールをテーパ形状にエッチングする技術が報告されているが、有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜にコンタクトホールを形成する際に、この技術を適用できるか否かについては検証されていない。

【0030】前記に鑑み、本発明は、有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜に、開口部近傍の径が拡大しているコンタクトホールを確実に形成できる方法を提供することを第3の目的とする。

【0031】(第4の課題)ところで、レジスト膜における露光部と未露光部との解像性を高めるために、近時は化学増幅型レジスト材料を用いてレジストパターンを形成する技術が提案されている。化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜においては、エネルギービームが照射された露光部に発生する酸の作用により露光部の極性(現像液に対する溶解性)を変化させた後、レジスト膜の露光部又は未露光部を現像液により除去して、レジストパターンを形成する。

【0032】ところが、本願発明者らが有機無機ハイブリッド膜の上に化学増幅型レジスト材料を塗布してレジスト膜を形成した後、該レジスト膜に対してパターン露光を行なったところ、レジスト膜の露光部に発生した酸が減少したためか、露光部の極性が十分に変化しないという問題が発生した。このため、レジスト膜の露光部又は未露光部を現像液により除去して得られたレジストパターンの形状が不良になってしまった。

【0033】そこで、本願発明者らは、パターン露光の露光量を増加させてみたが、レジスト膜の露光部の極性の十分に変化しなかった。

【0034】前述したレジストパターンの形成不良は、酸化シリコン膜の上に形成された化学増幅型のレジスト膜においては発生せず、有機無機ハイブリッド膜の上に形成された化学増幅型のレジスト膜に特有の問題であっ

た。また、前述したレジストパターンの形成不良は、ポジ型の化学増幅型レジスト膜において確認されたが、ネガ型の化学増幅型レジスト膜においても同様に起きると考えられる。

【0035】以下、有機無機ハイブリッド膜の上に形成された化学増幅型のレジストパターンを用いてデュアルダマシン構造を有する多層配線を形成する場合の問題点について、図24(a)、(b)及び図25を参照しながら説明する。

【0036】まず、図24(a)に示すように、半導体基板20の上に堆積された絶縁膜21に下層配線22を形成した後、該下層配線22の上にエッチングストッパー膜23を堆積し、その後、エッチングストッパー膜23の上に有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜24を堆積する。次に、層間絶縁膜24の上に形成され、コンタクトホール形成用開口部を有する第1のレジストパターンを用いてプラズマエッチングを行なって、層間絶縁膜24にコンタクトホール25を形成する。

【0037】次に、層間絶縁膜24の上に化学増幅型レジスト材料を塗布してレジスト膜を形成した後、該レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、配線溝形成用開口部を有する第2のレジストパターン26を形成する。このようにすると、層間絶縁膜24の上面並びにコンタクトホール25の壁面及び底面に沿ってレジスト膜26aが残存してしまった。このように、レジスト膜26aが残存する原因は、やはり酸が何らかの反応基と反応して消費されてしまうためと考えられる。

【0038】次に、層間絶縁膜24に対して第2のレジストパターン26をマスクとしてプラズマエッチングを行なって、図24(b)に示すように、層間絶縁膜24に配線溝27を形成すると、配線溝27の内部のレジスト膜25aがマスクとなるため、層間絶縁膜24からなる障壁(インナークラウン)28ができてしまった。

【0039】次に、図25に示すように、第2のレジストパターン26及びレジスト膜26aを除去した後、コンタクトホール25及び配線溝27に導電膜を充填してプラグ及び上層配線を形成すると、配線溝27の内部に障壁28が存在しているため、配線溝27に埋め込まれた上層配線とコンタクトホール25に埋め込まれたプラグとの接触抵抗が大きくなってしまいう問題が発生する。

【0040】前記に鑑み、本発明は、有機無機ハイブリッド膜の上に形成された化学増幅型レジスト膜における酸の失活現象を防止して、レジスト膜の解像性を向上させることを第4の目的とする。

【0041】

【課題を解決するための手段】(第1の解決原理)本件発明者らは、第1の課題を解決するために、有機無機ハイブリッド膜に対して、フッ素及び炭素を含むエッチングガスを用いてプラズマエッチングを行なうと、エッチ

ングレートが低下する理由について検討を加えた結果、以下のことを見出した。

【0042】図26(a)は、酸化シリコン膜からなる層間絶縁膜14Aに対して、フッ素及び炭素を含むエッチングガスを用いてドライエッチングを行なう場合のコンタクトホール16の断面構造を示し、図26(b)は、有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜14Bに対して、フッ素及び炭素を含むエッチングガスを用いてドライエッチングを行なう場合のコンタクトホール16の断面構造を示している。

【0043】通常、レジストパターン15を保護するためにエッチングガスには炭素成分が含まれるため、酸化シリコン膜からなる層間絶縁膜14Aに対してドライエッチング行なうと、図26(a)に示すように、コンタクトホール16の壁面16a及び底面16bに薄いポリマー膜17Aが堆積する。このため、コンタクトホール16の壁面16a及び底面16bにおいては、ポリマー膜17Aの堆積とエッチングの進行とが競合して起きるが、コンタクトホール16の底面16bにおいてはエッチングの進行の方が優位である。従って、コンタクトホール16の底面16bは下方につまりエッチングストッパー膜13の方に移動する。

【0044】ところが、有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜14Bに対して、ドライエッチングを行う場合には、エッチングガスに炭素成分が含まれていると共に有機無機ハイブリッド膜にも炭素成分が含まれているため、図26(b)に示すように、コンタクトホール16の壁面16a及び底面16bには、有機無機ハイブリッド膜をエッチングする際に炭素成分を含むエッチング反応生成ガスが発生するので、図26(a)の場合に比べて膜厚の大きいポリマー膜17Bが堆積する。この場合にも、コンタクトホール16の底面16bにおいて、ポリマー膜17Bの堆積とエッチングの進行とが競合するが、有機無機ハイブリッド膜の場合には、有機無機ハイブリッド膜のエッチング表面である底面16bの炭素成分とポリマー膜17Bとがエッチングの進行を阻害する。エッチングの初期つまりコンタクトホール16の深さが小さいときには、プラズマエッチング種の入射量及びプラズマのエネルギーが十分であるため、エッチングの進行がポリマー膜17Bの堆積よりも優位であるからエッチングが進行する。ところが、エッチングが進行してコンタクトホール16の深さが大きくなっていくと、プラズマエッチング種の入射量及びプラズマのエネルギーが十分ではなくなるため、有機無機ハイブリッド膜中の炭素成分を十分に除去できない。このため、コンタクトホール16の底面16bに余剰な炭素成分が蓄積してエッチング反応が困難となり、ポリマー膜17Bの堆積が優位になるので、エッチングレートが次第に小さくなり、最後にはエッチングが停止してしまうのである。



【0045】従って、コンタクトホール底部に存在するポリマー膜及び有機無機ハイブリッド膜におけるコンタクトホールの表面部に存在する炭素成分を十分に除去しながらエッチングを行なうと、エッチングが良好に進行するはずである。

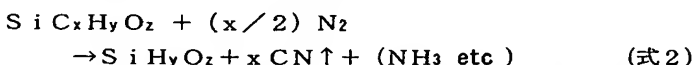
【0046】本発明に係る第1及び第2のエッチング方法は、前述の第1の解決原理に基づいて成されたものである。

【0047】本発明に係る第1のエッチング方法は、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表される有機無機ハイブリッド膜をプラズマエッチングする方法を対象とし、有機無機ハイブリッド膜に対して、該有機無機ハイブリッド膜の表面部から炭素成分を脱離させながらプラズマエッチングを行なう。

【0048】第1のエッチング方法によると、有機無機ハイブリッド膜の表面部から炭素成分を脱離させて該表面部を改質しながらプラズマエッチングを行なうため、炭素成分が脱離した表面部においては、ポリマー膜の堆積を促進する炭素成分が減少しているため、エッチングレートが向上する。

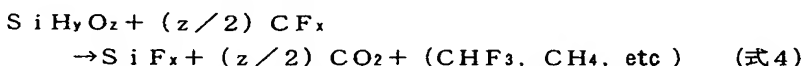
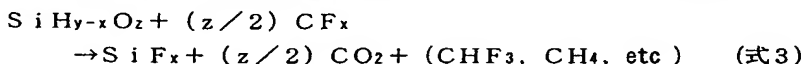
【0049】また、本発明に係る第2のエッチング方法は、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表される有機無機ハイブリッド膜をプラズマエッチングする方法を対象とし、有機無機ハイブリッド膜の表面部から炭素成分を脱離させる第1の工程と、炭素成分が脱離した表面部に対してプラズマエッチングを行なう第2の工程とを交互に繰り返す行なうものである。

【0050】第2のエッチング方法によると、有機無機ハイブリッド膜の表面部から炭素成分を脱離させる第1の工程と、炭素成分が脱離した表面部に対してプラズマエッチングを行なう第2の工程とを交互に行なうため、炭素成分が脱離した表面部においては、ポリマー膜の堆積を促進する炭素成分が減少しているため、エッチング\*



このため、有機無機ハイブリッド膜の表面部においては、炭素成分が脱離して酸化シリコン膜と似た組成を持つ改質層が形成される。

【0057】次に、有機無機ハイブリッド膜の改質層 ※



以上説明したように、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  膜の表面部から「 $\text{C}_x\text{H}_y$ 」が除去されて、 $\text{SiH}_{y-x}\text{O}_z$ 又は $\text{SiH}_y\text{O}_z$ で表わされる改質層が形成され、該改質層はフッ素及び炭素を含むエッチングガスによりエッチングされる。従って、有機無機ハイブリッド膜 ( $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  膜) に

\*レートが向上する。

【0051】第2のエッチング方法は、有機無機ハイブリッド膜の表面部から炭素成分を脱離させる際の好ましいガス圧力と、有機無機ハイブリッド膜をプラズマエッチングする際の好ましいガス圧力との差が大きい場合のように、表面部から炭素成分を脱離させるときの好ましい処理条件と表面部に対してプラズマエッチングを行なうときの好ましい処理条件とが異なる場合に特に効果的である。

【0052】第1のエッチング方法において、プラズマエッチングは、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを用いて行なうことが好ましい。

【0053】また、第2のエッチング方法においては、第1の工程は、窒素を含むガスを用いて行なうと共に、第2の工程は、フッ素及び炭素を含むエッチングガスを用いて行なうことが好ましい。

【0054】この場合、窒素を含むガスとしては、水素と窒素との混合ガス又はアンモニアガスを用いることができる。

【0055】 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表される有機無機ハイブリッド膜の表面に、窒素を含むガスが到達すると、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  膜の表面において、「 $\text{C}_x\text{H}_y$ 」が揮発性の高いHCN又はCNに化学変化するため、有機無機ハイブリッド膜 ( $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  膜) の表面部における炭素成分の割合が減少する。このため、有機無機ハイブリッド膜に対して、酸化シリコン膜に対するエッチングのときと同程度のエッチングレートで、エッチングが進行する。以下、このメカニズムを化学反応式に基づいて説明する。

【0056】 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  で表される有機無機ハイブリッド膜の表面に、窒素成分を含むガスが到達すると、下記の (式1) 又は (式2) で示す化学反応が進行する。

※に、フッ素及び炭素を含むエッチングガスが到達すると、該エッチングガスに含まれる $\text{CF}_x$ と改質層とが、下記の (式3) 又は (式4) に示すような化学反応を起こすため、エッチングが進行する。

対して、酸化シリコン膜 ( $\text{SiO}_2$  膜) と同程度のエッチングレートでプラズマエッチングを行なうことができる。

【0058】尚、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  膜からC又は $\text{C}_x\text{H}_y$ が引き抜かれる現象は、膜中の酸素原子の割合が増加して



いることになるので、酸化反応と見ることもできる。

【0059】 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  膜の表面部を改質する工程は、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  膜の表面部の炭素成分をHCN又はCNに変えて除去するため、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  膜に水素原子が含まれていないか又は含まれる水素原子が少ない場合には、水素ガスが混合されたガスを用いて改質すると、改質が効率良く進むので、エッチングも効率良く進行する。

【0060】ところで、 $\text{SiOF}$ 膜等のように炭素成分を全く含まない無機絶縁膜をプラズマエッチングする際に、酸化シリコン膜に対するエッチングに通常用いられる $\text{CF}_4$ ガスに $\text{NH}_3$ 等の窒化物が混合されたエッチングガスを用いる方法が知られている（特開平9-263050号公報）。

【0061】ところが、このエッチング方法は、エッチングガスに窒化物を混合することにより、エッチングガスからなるプラズマ中のフッ素ラジカル（ $\text{F}^*$ ）を、プラズマ中に遊離状態で存在する、水素原子（H）、窒素原子（N）又はこれらの活性種にスカベンジさせ、これによって、シリコン基板又はレジスト膜との選択性を高めるという技術的思想である。従って、特開平9-263050号公報に示されているエッチング方法は、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  で表わされる有機無機ハイブリッド膜の表面部から炭素成分を脱離させるために、窒素成分を含むガスを用いる本発明のエッチング方法とは全く異なる技術的思想である。

【0062】（第2の解決原理）第2の解決原理は、第2の課題を解決するものであって、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  で表わされる有機無機ハイブリッド膜に含まれる炭素成分がエッチングレートを低下させるというメカニズムをうまく利用し、エッチングストッパー膜として従来用いられていた窒化シリコン膜に代えて有機無機ハイブリッド膜を用いるものである。言い換えると、有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜の下側に、該層間絶縁膜に比べて炭素成分の割合が多い有機無機ハイブリッド膜からなるエッチングストッパー膜を設けるものである。

【0063】尚、炭素成分の割合が大きいシリコン系絶縁膜であるならば、有機無機ハイブリッド膜に限られず、 $\text{SiC}$ 等でもよい。

【0064】本発明に係る第1の半導体装置の製造方法は、基板上に形成された配線層の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$ （ $x > 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $z \geq 0$ ）で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に多いエッチングストッパー膜を堆積する工程と、エッチングストッパー膜の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$ （ $x > 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $z > 0$ ）で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に少ない層間絶縁膜を堆積する工程と、層間絶縁膜に対してプラズマエッチングを行なって、層間絶縁膜にコンタクトホールを形成する工程とを備えている。

【0065】また、本発明に係る第1の半導体装置は、

基板上に形成された配線層の上に形成されており、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$ （ $x > 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $z \geq 0$ ）で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に多いエッチングストッパー膜と、エッチングストッパー膜の上に形成されており、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$ （ $x > 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $z > 0$ ）で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に少ない層間絶縁膜と、層間絶縁膜に、プラズマエッチングにより形成されたコンタクトホールとを備えている。

【0066】第1の半導体装置の製造方法及び第1の半導体装置によると、層間絶縁膜の下側に、該層間絶縁膜に比べて炭素成分の割合が多いエッチングストッパー膜が設けられているため、層間絶縁膜に対するプラズマエッチングが終了したときには、以下の現象が起きる。すなわち、若干エッチングされた炭素成分を多く含むエッチングストッパー膜から発生した、炭素成分を含むエッチング反応生成ガスがプラズマ中に混合されると共に、エッチングストッパー膜の内部及び表面に多くの炭素成分が存在しているため、コンタクトホールの底面に厚いポリマー膜が堆積するので、エッチングストッパー膜に対するエッチングレートが急激に低下する。

【0067】また、エッチングストッパー膜は比誘電率が低い絶縁膜からなるため、比誘電率が高い窒化シリコン膜を用いる場合に比べて、下層配線と上層配線との間の比誘電率を大きく低減することができる。

【0068】第1の半導体装置の製造方法において、プラズマエッチングは、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを用いて行なうことが好ましい。

【0069】（第3の解決原理）第3の解決原理は、第3の課題を解決するものであって、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  で表わされる有機無機ハイブリッド膜に含まれる炭素成分がエッチングレートを低下させるというメカニズム、言い換えると、有機無機ハイブリッド膜に含まれる炭素成分が多いほどコンタクトホールの壁面に堆積されるポリマー膜の厚さが大きくなってエッチングレートが小さくなる一方、有機無機ハイブリッド膜に含まれる炭素成分が少ないほどコンタクトホールの壁面に堆積されるポリマー膜の厚さが小さくなってエッチングレートが高くなるというメカニズムをうまく利用するものである。第3の解決原理は、下記の第1の方法及び第2の方法によって実現することができる。

【0070】第1の方法は、下層の層間絶縁膜を構成する第1の有機無機ハイブリッド膜に含まれる炭素成分の割合を相対的に少なくする一方、上層の層間絶縁膜を構成する第2の有機無機ハイブリッド膜に含まれる炭素成分の割合を相対的に多くしておき、上層及び下層の層間絶縁膜に対して同じ条件でプラズマエッチングを行なうものである。

【0071】第2の方法は、有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜に含まれる炭素成分の割合を一定にし

ておき、層間絶縁膜に対するプラズマエッチング工程の初期（層間絶縁膜の上側部分に対するエッチング工程）においては、コンタクトホールの壁面及び底面から脱離する炭素成分を相対的に少なくする一方、層間絶縁膜に対するエッチング工程の終期（層間絶縁膜の下側部分に対するエッチング工程）においては、コンタクトホールの壁面及び底面から脱離する炭素成分を相対的に多くするものである。

【0072】本発明に係る第2の半導体装置の製造方法は、第3の解決原理の第1の方法を具体化するものであって、基板上に形成された配線層の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z \geq 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に少ない第1の層間絶縁膜を堆積する工程と、第1の層間絶縁膜の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_2$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表される且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に多い第2の層間絶縁膜を堆積する工程と、第2の層間絶縁膜及び第1の層間絶縁膜に対して順次プラズマエッチングを行なって、第2の層間絶縁膜に、底面に向かうにつれて径が小さくなる第1の開口部を形成すると共に、第1の層間絶縁膜に、壁面が底面に対して垂直である第2の開口部を形成する工程とを備えている。

【0073】また、本発明に係る第2の半導体装置は、基板上に堆積されており、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_2$  ( $x > 0, y \geq 0, z \geq 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に少ない第1の層間絶縁膜と、第1の層間絶縁膜の上に堆積されており、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}$  ( $x > 0, y \geq 0, z \geq 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に多い第2の層間絶縁膜と、第2の層間絶縁膜にプラズマエッチングにより形成され、底面に向かうにつれて径が小さくなる第1の開口部と、第1の層間絶縁膜における第1の開口部の下側にプラズマエッチングにより形成され、壁面が底面に対して垂直である第2の開口部とを備えている。

【0074】第2の半導体装置の製造方法及び第2の半導体装置によると、第1の層間絶縁膜の上に堆積されている第2の層間絶縁膜は、第1の層間絶縁膜に比べて、炭素成分の割合が多いため、第2の層間絶縁膜に対するプラズマエッチング工程においては、以下の現象が起きる。すなわち、第1の開口部の底面において、ポリマー膜の堆積とエッチングの進行とが競合するが、第2の層間絶縁膜がエッチングされる際に、炭素成分を多く含むエッチング反応生成ガスが発生するため第1の開口部の壁面及び底面においてポリマー堆積が促進されると共に、底面では第2の層間絶縁膜の炭素成分がエッチングの進行を妨げるので、底面に向かうにつれてエッチングレートが低下する。従って、第1の開口部の底面方向へのエッチングの進行に伴って、第1の開口部の壁面に多くのポリマーが堆積するため、第2の層間絶縁膜には、底面に向かうにつれて径が小さくなる第1の開口部が形

成される。

【0075】また、第1の層間絶縁膜は、第2の層間絶縁膜に比べて、炭素成分の割合が少ないため、第1の層間絶縁膜に対するプラズマエッチング工程においては、以下の現象が起きる。すなわち、第2の開口部の底面において、ポリマー膜の堆積とエッチングの進行とが競合するが、エッチング時に第1の層間絶縁膜から発生するエッチング反応生成ガス中の炭素成分は比較的少ないため、第2の開口部の壁面及び底面におけるポリマー膜の堆積は少ない。このため、底面において第1の層間絶縁膜から十分な量の炭素成分が脱離するので、第2の開口部の底面に向かうにつれてエッチングレートは低下しない。従って、第2の開口部の底面方向にエッチングが進行しても、第1の開口部の壁面へのポリマーの堆積が少ないので、第1の層間絶縁膜には、壁面が底面に対してほぼ垂直である第2の開口部が形成される。

【0076】第2の半導体装置の製造方法において、プラズマエッチングは、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを用いて行なうことが好ましい。

【0077】本発明に係る第3の半導体装置の製造方法は、第3の解決原理の第2の方法を具体化するものであって、基板上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_2$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表される層間絶縁膜を堆積する工程と、層間絶縁膜に対して、該層間絶縁膜の表面部から炭素成分を脱離させないか又は炭素成分の脱離を抑制しながら第1のプラズマエッチングを行なって、層間絶縁膜に、底面に向かうにつれて径が小さくなる第1の開口部を形成する工程と、層間絶縁膜に対して、該層間絶縁膜の表面部からの炭素成分の脱離を促進しながら第2のプラズマエッチングを行なって、層間絶縁膜における第1の開口部下側に、壁面が底面に対して垂直である第2の開口部を形成する工程とを備えている。

【0078】第3の半導体装置の製造方法によると、層間絶縁膜に対して行なわれる第1のプラズマエッチング工程は、有機無機ハイブリッド膜の表面部から炭素成分を脱離させることなく又は炭素成分の脱離を抑制しながら行なわれるため、第1のプラズマエッチング工程においては、以下の現象が起きる。すなわち、第1の開口部の底面において、ポリマー膜の堆積とエッチングの進行とが競合するが、層間絶縁膜からの炭素成分の脱離は起きないか又は少ないため、エッチングの進行が妨げられるので、底面に向かうにつれてエッチングレートは低下する。従って、底面方向へのエッチングの進行に伴って、壁面に多くのポリマーが堆積するので、層間絶縁膜の上側部分には、底面に向かうにつれて径が小さくなる第1の開口部が形成される。

【0079】また、層間絶縁膜に対して行なわれる第2のプラズマエッチング工程は、層間絶縁膜の表面部からの炭素成分の脱離を促進させながら行なわれるため、第2のプラズマエッチング工程においては、以下の現象が

起きる。すなわち、第2の開孔部のエッチング底面において、ポリマー膜の堆積とエッチングの進行とが競合するが、層間絶縁膜の表面から炭素成分が十分に脱離するので、エッチングが底面に向かって進行してもエッチングレートは低下しない。従って、底面方向へのエッチングの進行量に比べて、壁面におけるポリマーの堆積は小さいので、層間絶縁膜の下側部分には、壁面が底面に対してほぼ垂直である第2の開孔部が形成される。

【0080】第3の半導体装置の製造方法において、第1のプラズマエッチングは、フッ素、炭素及び窒素を含み且つ窒素の割合が相対的に少ない第1のエッチングガスを用いて行なうと共に、第2のプラズマエッチングは、フッ素、炭素及び窒素を含み且つ窒素の割合が相対的に多い第2のエッチングガスを用いて行なうことが好ましい。

【0081】(第4の解決原理) 前述のように、レジスト膜の露光部に発生した酸が失活する現象は、酸化シリコン膜の上に形成された化学増幅型レジスト膜においては発生せずに、有機無機ハイブリッド膜の上に形成された化学増幅型レジスト膜に特有の問題であること、及び、レジスト膜に照射するエネルギービームの露光量を増加しても、酸の失活を防止することができないこと等を考慮すると、露光部に発生した酸(H<sup>+</sup>)が有機無機ハイブリッド膜に含まれる反応基等と反応する結果、酸が失活するものと考えられる。

【0082】そこで、第4の解決原理は、有機無機ハイブリッド膜と化学増幅型レジスト膜との間に、露光部に発生した酸と有機無機ハイブリッド膜に含まれる反応基との反応を阻止する酸化シリコン膜を介在させるものである。

【0083】本発明に係る第4の半導体装置の製造方法は、基板上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表される層間絶縁膜を堆積する工程と、層間絶縁膜の上面又は表面部に、炭素成分を含まない酸化シリコン膜を形成する工程と、酸化シリコン膜の上に、化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対してパターン露光及び現像を行なって、レジスト膜からなるレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0084】第4の半導体装置の製造方法によると、層間絶縁膜と化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜との間に、反応基等を含まない酸化シリコン膜が介在しているため、レジスト膜の露光部に発生した酸と層間絶縁膜に含まれる炭素成分とが反応しないので、レジスト膜の露光部に発生した酸が失活しない。このため、レジスト膜の露光部の極性(現像液に対する溶解性)が確実に変化するので、レジスト膜の露光部又は未露光部を現像液により除去して得られるレジストパターンの形状が良好になる。

【0085】第4の半導体装置の製造方法において、酸

化シリコン膜は、層間絶縁膜の表面部から炭素成分を脱離させることにより形成することもできる。

【0086】本発明に係る第5の半導体装置の製造方法は、基板上に形成された配線層の上にエッチングストッパー膜を堆積した後、該エッチングストッパー膜の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表される層間絶縁膜を堆積する工程と、層間絶縁膜にコンタクトホールを形成する工程と、層間絶縁膜の上に、化学増幅型レジスト材料からなり且つ配線溝形成用開口部を有するレジストパターンを形成すると共に、コンタクトホールの底部に化学増幅型レジスト材料からなりエッチングストッパー膜を保護する保護膜を形成する工程と、層間絶縁膜に対してレジストパターンを用いてプラズマエッチングを行なって、層間絶縁膜に配線溝を形成する工程とを備えている。

【0087】第5の半導体装置の製造方法によると、コンタクトホールの底部に化学増幅型レジスト材料からなりエッチングストッパー膜を保護する保護膜を形成した状態で、層間絶縁膜に対してプラズマエッチングを行なって配線溝を形成するため、エッチングストッパー膜におけるコンタクトホールに露出している部分は、配線溝を形成するためのプラズマに曝されないで、損傷を受けにくい。このため、エッチングストッパー膜の膜厚が小さくても、配線層がプラズマに曝されないで、配線層の表面が損傷を受けたり又は配線層の表面に自然酸化膜が形成されたりする事態を回避することができる。

【0088】本発明に係る第6の半導体装置の製造方法は、第1の解決原理及び第2の解決原理を半導体装置の製造プロセスに適用するものであって、基板上に形成された配線層の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z \geq 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に多いエッチングストッパー膜を堆積する工程と、エッチングストッパー膜の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に少ない層間絶縁膜を堆積する工程と、層間絶縁膜の上にCMPストッパー膜を堆積する工程と、CMPストッパー膜の上に、コンタクトホール形成用の開口部を有するレジストパターンを形成する工程と、CMPストッパー膜にレジストパターンの開口部を転写した後、層間絶縁膜に対して、該層間絶縁膜の表面部から炭素成分を脱離させながらプラズマエッチングを行なって、層間絶縁膜にコンタクトホールを形成する工程と、レジストパターンを除去した後、CMPストッパー膜の上に導電膜をコンタクトホールが充填されるように堆積する工程と、導電膜におけるCMPストッパー膜の上に露出している部分をCMP法により除去して、導電膜からなるプラグを形成する工程とを備えている。

【0089】第6の半導体装置の製造方法によると、層間絶縁膜の表面部から炭素成分を脱離させながらプラズ

マエッチングを行なって、層間絶縁膜にコンタクトホールを形成するため、炭素成分が脱離した表面部においては、ポリマー膜が減少しており、エッチングレートが低下しないので、層間絶縁膜にコンタクトホールを確実に形成することができる。

【0090】また、層間絶縁膜の下側に、該層間絶縁膜に比べて炭素成分の割合が多いエッチングストッパー膜が設けられているため、層間絶縁膜に対するプラズマエッチングが終了すると、以下の現象が起きる。すなわち、若干エッチングされた炭素成分を多く含むエッチングストッパー膜から発生した、炭素成分を含むエッチング反応生成ガスがプラズマ中に混合すると共に、エッチングストッパー膜の内部及び表面に多くの炭素成分が存在するため、コンタクトホールの底面に厚いポリマー膜が堆積するので、エッチングストッパー膜に対するエッチングレートが急激に低下する。従って、炭素成分の割合が相対的に多いエッチングストッパー膜は、層間絶縁膜に対してプラズマエッチングを行なってコンタクトホールを形成する際のエッチングストッパー膜として機能する。

【0091】また、エッチングストッパー膜は比誘電率が低い絶縁膜からなるため、比誘電率が高い窒化シリコン膜を用いる場合に比べて、下層配線と上層配線との間の比誘電率を大きく低減することができる。

【0092】さらに、層間絶縁膜とプラグを形成するための導電膜との間にCMPストッパー膜が介在しているため、導電膜におけるCMPストッパー膜の上に露出している部分をCMP法により除去する際に、層間絶縁膜に対してCMPが行なわれないので、層間絶縁膜をCMPに弱い有機無機ハイブリッド膜により形成しても、層間絶縁膜が損傷を受ける事態を回避することができる。

【0093】本発明に係る第7の半導体装置の製造方法は、第1の解決原理及び第2の解決原理をデュアルダマシン構造を有する多層配線の製造プロセスに適用するものであって、基板上に形成された下層配線の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z \geq 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に多いエッチングストッパー膜を堆積する工程と、エッチングストッパー膜の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表され且つシリコン原子に対する炭素原子の割合が相対的に少ない層間絶縁膜を堆積する工程と、層間絶縁膜の上にCMPストッパー膜を堆積する工程と、CMPストッパー膜の上に、コンタクトホール形成用の開口部を有する第1のレジストパターンを形成する工程と、CMPストッパー膜に第1のレジストパターンの開口部を転写した後、層間絶縁膜に対して、第2の有機無機ハイブリッド膜の表面部から炭素成分を脱離させながらプラズマエッチングを行なって、層間絶縁膜にコンタクトホールを形成する工程と、第1のレジストパターンを除去した後、CMPストッパー膜の上に、配線溝形成

用の開口部を有する第2のレジストパターンを形成する工程と、CMPストッパー膜に第2のレジストパターンの開口部を転写した後、層間絶縁膜に対して、該層間絶縁膜の表面部から炭素成分を脱離させながらプラズマエッチングを行なって、層間絶縁膜に配線溝を形成する工程と、CMPストッパー膜の上に導電膜をコンタクトホール及び配線溝が充填されるように堆積する工程と、導電膜におけるCMPストッパー膜の上に露出している部分をCMP法により除去して、導電膜からなるプラグ及び上層配線を形成する工程とを備えている。

【0094】第7の半導体装置の製造方法によると、第6の半導体装置の製造方法と同様、層間絶縁膜の表面部から炭素成分を脱離させながらプラズマエッチングを行なって、層間絶縁膜にコンタクトホールを形成するため、エッチングレートが低下しないので、層間絶縁膜にコンタクトホール及び配線溝を確実に形成することができる。

【0095】また、層間絶縁膜に比べて炭素成分の割合が多いエッチングストッパー膜は、層間絶縁膜に対してプラズマエッチングを行なってコンタクトホール又は配線溝を形成する際のエッチングストッパー膜として機能する。

【0096】また、エッチングストッパー膜は比誘電率が低い絶縁膜からなるため、比誘電率が高い窒化シリコン膜を用いる場合に比べて、下層配線と上層配線との間の比誘電率を大きく低減することができる。

【0097】さらに、層間絶縁膜とプラグ及び上層配線を形成するための導電膜との間にCMPストッパー膜が介在しているため、導電膜におけるCMPストッパー膜の上に露出している部分をCMP法により除去する際に、層間絶縁膜に対してCMPが行なわれないので、層間絶縁膜をCMPに弱い有機無機ハイブリッド膜により形成しても、層間絶縁膜が損傷を受ける事態を回避することができる。

【0098】従って、デュアルダマシン構造を有する多層配線における下層配線と上層配線との間の比誘電率を確実に低くすることができる。

【0099】

【発明の実施の形態】（プラズマ処理装置）以下、本発明の各実施形態に係るエッチング方法について説明するが、その前提として、エッチングに用いられるプラズマ処理装置の構造について図1を参照しながら説明する。

【0100】図1はプラズマ処理装置の断面構造を示しており、反応室10の下部には試料台となる下部電極11が配置され、該下部電極11は半導体基板12を静電吸着により保持する。反応室10の上部には下部電極11と対向するように上部電極13が配置されており、エッチングガスは上部電極13に形成されたガス導入孔14から反応室10内に導入される。また、反応室10内のガスは反応室10の下側に設けられた真空ポンプ15

により外部に排出される。

【0101】反応室10の上には絶縁体16を介してプラズマ誘導コイル17が配置されており、該プラズマ誘導コイル17の一端は第1の整合器18を介して第1の高周波電源19に接続されていると共に他端は接地されている。また、下部電極11は第2の整合器20を介して第2の高周波電源21に接続されている。

【0102】第1の高周波電源19からプラズマ誘導コイル17に第1の高周波電力を印加すると、反応室10に高周波誘導磁場が発生し、これによって、反応室10内に導入されるエッチングガスはプラズマ化される。また、第2の高周波電源21から下部電極11に第2の高周波電力を印加すると、反応室10内に発生したプラズマは下部電極11ひいては半導体基板12に向かって照射される。

【0103】(第1の実施形態)以下、本発明の第1の実施形態として、前記のプラズマ処理装置を用いて行なうプラズマエッチング方法について、図1、図2、図3、図4、図5(a)、(b)、図6(a)、(b)及び図7を参照しながら説明する。

【0104】まず、図3に示すように、半導体基板100の上に堆積された絶縁膜101に、アルミニウム膜、銅膜又はアルミニウム若しくは銅を主成分とする合金膜等からなる配線層102を埋め込む。尚、配線層102の側面及び底面は、該配線層102を構成する金属原子が絶縁膜101に拡散することを防止するバリアメタルにより覆われているが、図3においてはバリアメタルは省略している。

【0105】次に、配線層102の上を含む半導体基板100の上に全面に亘って、例えば窒化シリコン膜からなり、配線層102を保護すると共にエッチングストッパーとなるエッチングストッパー膜103を堆積する。尚、エッチングストッパー膜103は、デュアルダマシン構造を有する配線構造を形成する場合に特に必要となり、後述する有機無機ハイブリッド膜104をエッチングする際に配線層102がエッチングガスにより酸化されることを防止する。また、エッチングストッパー膜103は、エッチング装置が金属により汚染されることを防止する働きも有する。

【0106】次に、周知のCVD装置を用いて、エッチングストッパー膜103の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z > 0$ ) で表される有機無機ハイブリッド膜104を堆積した後、該有機無機ハイブリッド膜104の上に、コンタクトホール形成用開口部を有するレジストパターン105を形成する。

【0107】尚、有機無機ハイブリッド膜104を堆積するための成膜ガスとしては、例えばテトラメチルシラン( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )、ジメチル・ジメチルシロキサン( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{-O-CH}_3)_2$ )、モノメチルシラン膜( $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ )又はヘキサメチルジシロキサン(S

$\text{i}(\text{CH}_3)_3\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ )等の原料ガスと、 $\text{N}_2\text{O}$ 等の添加ガスとの混合ガスを用いることができるが、第1の実施形態では、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)と $\text{N}_2\text{O}$ との混合ガスをCVD装置に導入して、 $300^\circ\text{C}$ の温度に保たれている半導体基板100の上にヘキサメチルジシロキサン膜からなる有機無機ハイブリッド膜104を堆積した。

【0108】次に、図2に示すステップSA1において、半導体基板100を、図1に示すプラズマエッチング装置の反応室10内に搬入した後、ステップSA2において、半導体基板100を下部電極11に静電吸着により固定する。

【0109】次に、ステップSA3において、図4に示すように、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを反応室10内に導入する。フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスとしては、 $\text{SiO}_2$ 膜に対するエッチングに通常用いられるフッ化炭素系(CF系)のガスと、 $\text{N}_2$ ガスとの混合ガスが挙げられるが、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスの詳細については後述する。

【0110】次に、ステップSA4において、第1の高周波電源19からプラズマ誘導コイル17に第1の高周波電力を印加して、下部電極11と上部電極13との間にプラズマを発生させると共に、第2の高周波電源21から下部電極11に第2の高周波電力を印加する。このようにすると、プラズマ中のエッチング種が半導体基板100の方に引き込まれるので、ステップSA5に示すように、有機無機ハイブリッド膜104はレジストパターン105をマスクとしてプラズマエッチングされる。

【0111】有機無機ハイブリッド膜104が所定深さまでエッチングされると、ステップSA6において、上部電極13及び下部電極11への高周波電圧の印加及びエッチングガスの導入を停止して、エッチングを終了する。

【0112】以下、有機無機ハイブリッド膜104に対するプラズマエッチングに用いられるエッチングガス及びエッチング条件の一例について説明する。

【0113】まず、圧力が2.6Paに保たれている反応室10の内部にガス導入孔14から、体積流量比が $\text{CF}_4 : \text{CH}_2\text{F}_2 : \text{Ar} : \text{CO} : \text{N}_2 = 2 : 1 : 10 : 5 : 0.5$ であるエッチングガスを導入すると共に、第1の高周波電源19からプラズマ誘導コイル17に例えば13.56MHzの第1の高周波電力を1500Wのパワーで印加して、下部電極11と上部電極13との間の領域にプラズマを発生させる。また、第2の高周波電源21から下部電極11に例えば4MHzの第2の高周波電力を1400Wのパワーで印加して、プラズマ中のエッチング種を半導体基板100の表面に引き込んでプラズマエッチングを行なう。

【0114】このようにしてプラズマエッチングを行な

うと、図3に示すように、プラズマ中に含まれる $N_2$ 等のエッチング種は、コンタクトホール104aの底部に引き込まれて該底部に存在する炭素原子又は水素原子と反応するため、コンタクトホール104aの底部には炭素成分が離脱してなる改質層(酸化された領域)104bが形成されると共に、HCN又はCN等の揮発性の反応生成物が生成される。これによって、コンタクトホール104aの底部(改質層104b)の組成は $SiO_2$ の組成に近づくので、コンタクトホール104bの底部はプラズマ中に含まれる $CF_x$ 等のエッチング種により良好にエッチングされると共に、 $SiF$ 、 $CO_2$ 、 $CHF_3$ 又は $CH_4$ 等の揮発性の反応生成物が生成される。従って、有機無機ハイブリッド膜104におけるコンタクトホール104bの底部に対するエッチングレートは、炭素成分が含まれていない酸化シリコン膜( $SiO_2$ )膜に対するエッチングレートと同程度になる。

【0115】以下、堆積直後の有機無機ハイブリッド膜104の膜質、及び $NH_3/N_2$ ガスによるプラズマ処理が行なわれたときの有機無機ハイブリッド膜104の膜質をXPS(X線光電子分光法)により解析した結果について説明する。

【0116】図5(a)、(b)及び図6(a)、

(b)は、堆積条件を変えて堆積した4種類(膜種a、膜種b、膜種c及び膜種d)の有機無機ハイブリッド膜104の膜質をXPSにより解析した結果を表わしており、各図においては、x軸は深さ方向の距離(スパッタ時間と対応する)を示し、y軸は原子の濃度を示している。また、図4(a)は膜種aの膜質を示し、図4

(b)は膜種bの膜質を示し、図5(a)は膜種cの膜質を示し、図5(b)は膜種dの膜質を示している。これら4つの膜種a、b、c及びdの組成については、シリコン成分が30%程度であるのに対して、酸素成分は25~45%程度、炭素成分は17~37%程度、窒素成分は5%以下である。XPSによる解析結果及び成膜の原料ガスから考えると、 $SiO_x$  ( $x=1\sim3$ )のネットワーク中に、 $SiC$ 、 $SiN$ 及び $CH_x$  ( $x=1\sim3$ )が取り込まれているが、 $CH_x$ が最も多く取り込まれていると考えられる。

【0117】図7は、図6(a)に示した膜種c(シリコン成分、炭素成分及び酸素成分はいずれも30%程度であり、窒素成分は5%程度である)の有機無機ハイブリッド膜104に対して、アンモニアガスと窒素ガスとの混合ガスからなるプラズマにより処理を行なったときの深さ方向の距離と原子の濃度との関係を示している。図7から分かるように、有機無機ハイブリッド膜104の表面部(表面から20nm程度の深さまでの部分)においては、酸素成分が65%程度にまで増加している一方、炭素成分は5%以下にまで低減しており、シリコン成分及び窒素成分は変化していない。従って、有機無機ハイブリッド膜104の表面部は、酸化シリコン膜( $SiO_2$ )の組成比に近くなるように改質していることが分かる。また、改質しているのは有機無機ハイブリッド膜104の表面部のみであって、表面部以外の部分は改質していないので、有機無機ハイブリッド膜104の比誘電率は依然として低いままであることも分かる。

【0118】以下、プラズマエッチング方法に用いるエッチングガスについて説明する。

【0119】通常、 $SiO_2$ 膜のプラズマエッチングに用いる主エッチングガスは、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_2F_4$ 、 $C_3F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_4F_6$ 、 $C_4F_8$ (直鎖又は環状)、 $C_5F_8$ (直鎖又は環状)等のCF系ガスである。また、 $CHF_3$ 、 $CH_2F_2$ 、 $CH_3F$ 等のCHF系ガスは、 $SiO_2$ 膜に対するプラズマエッチングの主エッチングガス又は添加ガスとして用いられる。通常、エッチングガスとしては、これらの主エッチングガスを単独で用いたり又はこれらの主エッチングガスのみを組み合わせることは少なく、これらの主エッチングガスに、希ガス(He、Ar、Ne、Kr、Xe等)又は $O_2$ ガスを混合して用いることが多い。希ガスは、エッチングガスの希釈、反応室内のガスの排出速度の増大、プラズマの電子温度の制御等を目的として混合される。また、 $O_2$ ガスは、主エッチングガスのみではポリマー膜がウエハ表面に過剰に形成される恐れがある場合にポリマー膜を適度に除去する目的で添加されることが多い。さらに、 $SiO_2$ 膜に対するエッチングマスクであるレジストパターンへのエッチング性の向上又は $SiO_2$ 膜の下地膜に対するエッチング選択比(下地膜のエッチレートに対する $SiO_2$ 膜のエッチレートの比)の向上を目的として、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 等を添加することもある。これらのガスの組合わせによって得られるガス系を用いて、プロセス上の要求に合った $SiO_2$ 膜に対する良好なエッチングを実現することは可能である。

【0120】しかしながら、前述のいかなるガスの組合わせを用いても、有機無機ハイブリッド $SiO_2$ 膜を良好にエッチングすることはできない。有機無機ハイブリッド $SiO_2$ 膜に対する良好なエッチングを実現するためには、本発明のエッチング方法が必要不可欠である。

【0121】第1の実施形態に係るエッチング方法は、有機無機ハイブリッド膜のエッチング反応表面において有機無機ハイブリッド膜中の有機成分と窒素を含む分子とを反応させて反応生成物を除去する工程と、有機無機ハイブリッド膜中のシリコンとフッ素及び炭素を含むガスを反応させて反応生成物を除去する工程とを微視的には交互に(巨視的には同時に)生じさせることにより、エッチングを進行させるというメカニズムにより実現される方法である。

【0122】この場合、第1の実施形態に使用するエッチングガスとしては、フッ素及び炭素を含むガス又はフッ素、炭素及び水素を含むガスからなり $SiO_2$ 膜をエッチングできる主エッチングガスに、窒素成分を含むガ



スが混合されてなるガス系を用いればよいことは前述の通りである。

【0123】主エッチングガスに混合される窒素成分を含むガスの具体例としては、窒素 ( $N_2$ ) の単ガス、窒素と水素との化合物 ( $NH_3$ 、 $N_2H_2$ 等)、窒素と酸素との化合物 ( $NO$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O$ 、 $N_2O_3$ 等)、窒素と炭素との化合物 ( $C_2N_2$ 等)、窒素とフッ素との化合物 ( $NF_3$ 等)、窒素と酸素とフッ素との化合物 ( $NOF$ 、 $NO_2F$ 等) が挙げられる。

【0124】もっとも、窒素と炭素との化合物 ( $C_2N_2$ 等) は、ガス漏洩が発生した場合には、該化合物と大気中の水分とが反応して  $HCN$  (青酸ガス) が生成されるため、本発明の効果は達成できるが、安全上の観点からは好ましくない。

【0125】ところで、[課題を解決する手段]において述べたとおり、特開平9-263050号公報においては、フルオロカーボンガスと、窒素と水素との化合物からなるガスとが混合されたエッチングガスを用いて、フッ素、又はフッ素及び窒素が含まれる「無機」 $SiO_2$  膜をエッチングする方法が示されている。

【0126】しかしながら、特開平9-263050号公報に示されるエッチング方法の特徴は、フルオロカーボンガスに窒素と水素との化合物からなるガスが混合されてなるエッチングガスからなるプラズマを生成することにより、フルオロカーボンから解離生成されたフッ素、及びフッ素を含む「無機」 $SiO_2$  膜から放出されるフッ素を、窒素又は水素と結合させることにより、フッ素の過剰発生を抑制するというメカニズムによって、ホトレジストマスク又は下地基板のエッチレートに対する「無機」 $SiO_2$  膜のエッチレートの比を向上させる、つまりエッチング選択性を向上させることにある。

【0127】従って、本発明の有機無機ハイブリッド膜に対するエッチング方法は、特開平9-263050号公報のエッチング方法とは全く異なるメカニズムを利用したものである。

【0128】尚、有機無機ハイブリッド $SiO_2$  膜の表面部から炭素成分を脱離させるという観点から見ると、窒素ガスのみを添加する場合よりも、窒素ガス及び水素ガスを添加する場合の方が、有機無機ハイブリッド $SiO_2$  膜のエッチング反応表面において反応がより効率的に促進される。その理由は、窒素ガス及び水素ガスを添加すると、炭素が揮発性が高くて除去されやすい  $HCN$  等に変化する反応が存在するためである。つまり、エッチングガスに、窒素ガスのみを添加する場合よりも、窒素ガス及び水素ガスを添加する場合の方が、炭素を効率良く除去できるのである。従って、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスに水素ガスを添加すると、炭素成分の脱離の効率を高めることができる。

【0129】また、プラズマ中に窒素及び水素を供給できるという観点からは、フッ素及び炭素を含むエッチン

グガスに、窒素を含むガスと水素ガスを別々に混合する場合と、窒素と水素との化合物からなるガスを混合する場合とでは、ほぼ同等の効果を得ることができる。

【0130】前述したように、有機無機ハイブリッド膜に対するエッチング方法においては、フッ素及び炭素を含むガスに窒素及び水素を混合すると、前述した炭素成分除去能力が増大する。ところが、フッ素、炭素及び窒素を含むガスに、水素ガスと酸素ガスを同時に添加すると爆発等の危険性があるため、安全を重視するならば、水素ガスを添加する場合には酸素ガスを添加しない方が好ましい。

【0131】尚、無機 $SiO_2$  膜に対するエッチングに主として用いられる、フッ素及び炭素を含むエッチングガスとして、フルオロカーボンガス (フッ化炭素ガス) 及びハイドロフルオロカーボンガス (水素化フッ化炭素ガス) を挙げて説明したが、本発明のエッチング方法を行なうに際しては、フッ素及び炭素を含むエッチングガスとしては、 $HFE$  (ハイドロフルオロエーテル: 水素化フッ化エーテル) 又は  $HFO$  (水素化フッ化環化オレフィン) 等のように、無機 $SiO_2$  膜のエッチングにおいて良好な特性を発揮するガスを用いてもよい。これらのガスは地球環境の温暖化を防止することができるエッチングガスとして近年注目を集めており、これらのガスに窒素を含むガスを混合することによっても、本発明のエッチング方法を実現することができる。

【0132】また、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスに、 $CO$  又は  $CO_2$  等のようにプラズマ中に酸素を供給できるガスを混合すると、有機無機ハイブリッド膜104の表面部の酸化つまり改質を効率良く行なうことができる。

【0133】また、窒素成分を含むガスを酸素ガスに置き換えても、有機無機ハイブリッド膜104の表面部に存在する炭素成分と酸素成分とが反応して、一酸化炭素及び二酸化炭素が生成されるので、表面部は酸化されて改質される。しかしながら、エッチングガスに酸素ガスを添加すると、レジストパターン105のエッチングレートが高くなるので、レジストパターン105と有機無機ハイブリッド膜104との選択比が低下するという問題が起きる。また、レジストパターン105のエッチングレートが高くなると、レジストパターン105が削られることにより、レジストパターン105の開口部の寸法変動が大きくなるので、有機無機ハイブリッド膜104に微細なコンタクトホール104aを寸法精度良く形成することが困難になる。

【0134】以上説明したように、第1の実施形態によると、有機無機ハイブリッド膜104に対して、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを用いてプラズマエッチングを行なうため、有機無機ハイブリッド膜104の被誘電率等の膜質を保持し且つレジストパターン105とのエッチング選択比を確保した状態で、酸化シ



リコン膜のエッチングレートと同等のエッチングレートでエッチングを行なうことができる。

【0135】尚、有機無機ハイブリッド膜104の表面部に対する改質は、表面部から炭素原子又は水素原子を取り除いて、表面部の組成を $\text{SiO}_2$ 膜の組成に近づけることであるため、比誘電率の増加を招く。

【0136】従って、有機無機ハイブリッド膜104の全面に亘ってエッチングする場合には、エッチングの最終段階に至るまではフッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを用い、エッチングの最終段階では、フッ素及び炭素を含むが窒素を含まないエッチングガスを用いることが好ましい。このようにすると、エッチングの最終段階になるまでは、有機無機ハイブリッド膜の表面部を改質しながら高いエッチングレートでエッチングできると共に、エッチングの最終段階では、既に改質されている表面部に対して比誘電率を高くすることなくエッチングできるので、エッチング工程全体としては、比誘電率の増加を招くことなくエッチングレートを向上させることができる。

【0137】(第2の実施形態)以下、本発明の第2の実施形態として、前記のプラズマ処理装置を用いて行なうプラズマエッチング方法について、図1、図8及び図9を参照しながら説明する。

【0138】まず、第1の実施形態と同様にして、半導体基板上に配線層を形成した後、該配線層の上を含む半導体基板の上に全面に亘ってエッチングストッパー膜を堆積する。次に、エッチングストッパー膜の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z \geq 0$ ) で表される有機無機ハイブリッド膜を堆積した後、該有機無機ハイブリッド膜の上にレジストパターンを形成する。

【0139】次に、図8に示すステップSB1において、半導体基板をプラズマエッチング装置の反応室10内に搬送した後、ステップSB2において、半導体基板を下部電極11に固定する。

【0140】次に、ステップSB3において、改質用ガス及びエッチング用ガスを反応室10内に導入するが、改質用ガス及びエッチング用ガスの種類及び導入方法についてはステップSB6において説明する。

【0141】次に、ステップSB4において、第1の高周波電源19からプラズマ誘導コイル17に第1の高周波電力を印加して、下部電極11と上部電極13との間にプラズマを発生させると共に、第2の高周波電源21から下部電極11に第2の高周波電力を印加する。このようにすると、プラズマ中のエッチング種が半導体基板100の方に引き込まれるので、ステップSB5に示すように、有機無機ハイブリッド膜はプラズマエッチングされる。

【0142】ステップSB6において、改質用ガスとエッチング用ガスを交互に切り替えることにより、有機無機ハイブリッド膜に対する改質とエッチングとを交互

に行なう。すなわち、図9に示すように、まず、改質用ガスとして窒素を含むガスを導入して有機無機ハイブリッド膜の表面部を改質(酸化)した後、窒素を含むガスの導入を停止する一方、フッ素及び炭素を含むエッチングガスとして例えばCF系ガスを導入して有機無機ハイブリッド膜の表面部をエッチングする。その後は、窒素を含むガスを導入して改質を行なう工程と、CF系ガスを導入してエッチングを行なう工程とを交互に繰り返す。尚、有機無機ハイブリッド膜の表面部を改質する工程では、第2の高周波電源21から下部電極11に印加する第2の高周波電力のパワーを低減してもよい。

【0143】有機無機ハイブリッド膜が所定深さまでエッチングされると、ステップSB7において、上部電極13及び下部電極11への高周波電圧の印加及びエッチングガスの導入を停止して、エッチングを終了する。

【0144】第2の実施形態に係るエッチング方法は、前述のとおり、有機無機ハイブリッド膜のエッチング反応表面において、有機無機ハイブリッド膜中の有機成分と窒素を含む分子とを反応させ、反応生成物を除去する工程と、有機無機ハイブリッド膜中のシリコンとフッ素及び炭素を含むガスとを反応させ、反応生成物を除去する工程とを巨視的に交互に生じさせることによりエッチングを進行させるというメカニズムによって実現されるエッチング方法である。このエッチング方法において、有機無機ハイブリッド膜中の有機成分と窒素を含む分子とを反応させる工程の原動力は、窒素成分を含むガスによりプラズマ中に生成される窒素及び窒素化合物である。また、有機無機ハイブリッド膜中のシリコンと、フッ素及び炭素を含むガスとを反応させる工程の原動力は、フッ素及び炭素を含むガスによりプラズマ中に生成されるフッ素及びCF系分子である。

【0145】従って、第2の実施形態においては、有機無機ハイブリッド膜中の有機成分と窒素を含む分子を反応させる工程においては窒素成分を含むガスを用い、有機無機ハイブリッド膜中のシリコンとフッ素及び炭素を含むガスとを反応させる工程においては、従来からの $\text{SiO}_2$ 膜のエッチングに用いられているフッ素及び炭素を含むエッチングガスを用いるとよい。

【0146】また、第2の実施形態においては、有機無機ハイブリッド膜中の有機成分と窒素を含む分子とを反応させる工程においては、窒素及び水素を添加することにより得られるプラズマを用いることが効果的である。例えば、フッ素及び炭素を含むガスに、 $\text{H}_2$ と $\text{N}_2$ との混合ガス又は $\text{NH}_3$ ガス等を添加することが好ましい。

【0147】第2の実施形態によると、窒素を含むガス( $\text{N}_2$ ガス)を導入して改質を行なう工程と、フッ素及び炭素を含むガス(CF系ガス)を導入してエッチングを行なう工程とを交互に繰り返すため、CF系ガスと $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$ 膜との反応により生成される炭化物とエッチング種である窒化物とが反応する事態が防止されるの

で、窒素を含むガスによる改質が効率良く行なわれると共に改質された表面部はCF系ガスにより効率良くエッチングされる。

【0148】また、第2の実施形態は、窒素を含むガス(N<sub>2</sub>ガス)を導入して改質を行なう際の好ましいガス圧力と、フッ素及び炭素を含むガス(CF系ガス)を導入してエッチングを行なう際の好ましいガス圧力との間に差がある場合等のように、改質を行なう際の好ましい処理条件とエッチングを行なう際の好ましい処理条件とが大きく異なる場合にも有効である。

【0149】尚、前述したように、有機無機ハイブリッド膜の表面部に対する改質は比誘電率の増加を招くので、改質工程とエッチング工程とを繰り返し行なう場合には、エッチング工程が最後に行なわれるようにすることが好ましいと共に、この最終のエッチング工程では、改質部分を除去して比誘電率の増加を抑制することが好ましい。

【0150】もっとも、エッチングストッパー膜上の有機無機ハイブリッド膜にコンタクトホールを形成するためのエッチングでは、改質された層(コンタクトホールの底部)は最終的には除去されるので、比誘電率の増加は起こらない。

【0151】(第3の実施形態)以下、本発明の第3の実施形態に係る半導体装置及びその製造方法について、図10(a)を参照しながら説明する。

【0152】まず、図10(a)に示すように、半導体基板200の上に堆積された絶縁膜201に、銅膜又は銅を主成分とする合金膜等からなる配線層202を埋め込む。尚、配線層202の側面及び底面は、該配線層202を構成する金属原子が絶縁膜201に拡散することを防止するバリアメタルにより覆われているが、図10(a)においてはバリアメタルは省略している。

【0153】次に、配線層202の上を含む半導体基板200の上に全面に亘ってSiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(x>0、y≥0、z≥0)で表され且つ炭素成分が相対的に多い第1の有機無機ハイブリッド膜からなるエッチングストッパー膜203を例えばプラズマCVD法により堆積する。

【0154】次に、エッチングストッパー膜203の上に全面に亘って、SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(x>0、y≥0、z>0)で表され且つ炭素成分が相対的に少ない第2の有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜204を例えばプラズマCVD法により堆積する。

【0155】エッチングストッパー膜203及び層間絶縁膜204を堆積するための成膜ガスとしては、例えばテトラメチルシラン(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)、ジメチル・ジメチルシロキサン(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(-O-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、モノメチルシラン膜(SiH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>))又はヘキサメチルジシロキサン(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)等の原料ガスと、N<sub>2</sub>O等の添加ガスとの混合ガスを用いるこ

とができるが、第3の実施形態では、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)とN<sub>2</sub>Oとの混合ガスをCVD装置に導入して、300℃の温度に保たれている半導体基板200の上に層間絶縁膜204を堆積した。

【0156】第3の実施形態の特徴は、エッチングストッパー膜203を構成する第1の有機無機ハイブリッド膜に含まれる炭素成分の割合は、層間絶縁膜204を構成する第2の有機無機ハイブリッド膜に含まれる炭素成分の割合に比べて多いことである。

10 【0157】エッチングストッパー膜203に含まれる炭素成分の割合を層間絶縁膜204に含まれる割合よりも多くするためには、例えば、主成分となる原料ガス(例えばHMDSO)の種類を同じにしておき、エッチングストッパー膜203を堆積するための成膜ガスに含まれる添加ガス(例えばN<sub>2</sub>O)の割合を少なくする一方、層間絶縁膜204を堆積するための成膜ガスに含まれる添加ガスの割合を多くしたり、又は、エッチングストッパー膜203を堆積する際には炭素成分の多い原料ガスが含まれている成膜ガスを用いる一方、層間絶縁膜204を堆積する際には炭素成分の少ない原料ガスが含まれている成膜ガスを用いたりすることができる。

【0158】次に、層間絶縁膜204の上に、コンタクトホール形成用開口部を有するレジストパターン205を形成した後、層間絶縁膜204に対してレジストパターン205をマスクとしてプラズマエッチングする。

【0159】層間絶縁膜204に対するプラズマエッチングに用いられるエッチングガス及びエッチング条件は、第1の実施形態と同様であって、圧力が2.6Paに保たれている反応室10の内部にガス導入孔14から、体積流量比がC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>:CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>:Ar:CO:N<sub>2</sub>=2:1:10:5:0.5であるエッチングガスを導入すると共に、第1の高周波電源19からプラズマ誘導コイル17に例えば13.56MHzの第1の高周波電力を1500Wのパワーで印加して、下部電極11と上部電極13との間の領域にプラズマを発生させる。また、第2の高周波電源21から下部電極11に例えば4MHzの第2の高周波電力を1400Wのパワーで印加して、プラズマ中のエッチング種を半導体基板100の表面に引き込んでプラズマエッチングを行なう。

40 【0160】このようにすると、第1の実施形態と同様、プラズマ中に含まれるN<sub>2</sub>等のエッチング種が、コンタクトホール204aの底部に引き込まれて該底部に存在する炭素原子又は水素原子と反応するため、コンタクトホール204aの底部には炭素成分が離脱してなる改質層(酸化された領域)が形成されるので、コンタクトホール204bの底部はプラズマ中に含まれるCF<sub>x</sub>等のエッチング種により良好にエッチングされる。

50 【0161】ところが、層間絶縁膜204に対するエッチングが終了し、エッチングストッパー膜203がコンタクトホール204aに露出してくると、エッチングス

トッパー膜203に含まれる炭素成分の割合が層間絶縁膜204に含まれる炭素成分の割合よりも多いため、エッチングの進行に伴って、エッチングストッパー膜203をエッチングする際に炭素成分を含むエッチング反応生成ガスが発生するので、膜厚の大きいポリマー膜が堆積すると共に、エッチングストッパー膜203の炭素成分及びポリマー膜の余剰な炭素成分がエッチングストッパー膜203上に蓄積してエッチングの進行を阻害する。このため、エッチングレートが急激に低下して、エッチングがエッチングストッパー膜203表面で停止してしまうのである。

【0162】また、前述のように、エッチングガスにはSi-O結合を切断するためにフッ素成分が含まれているが、エッチングストッパー膜203に含まれる炭素成分がエッチングガスのフッ素成分をスカベンジする。すなわち、エッチングガスに含まれるフッ素が、エッチングストッパー膜203に含まれるメチル基等の炭化物和反応してフッ化炭素化合物が生成され、これに伴って、エッチングガスに含まれるフッ素成分が減少するので、エッチングストッパー膜203におけるSi-O結合が切断されにくくなる。このため、エッチングレートが急激に低下してエッチングストッパー膜203の表面でエッチングが停止する。

【0163】このように、第3の実施形態によると、炭素成分の割合が相対的に少ない第1の有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜204の下側に、炭素成分の割合が相対的に多い第2の有機無機ハイブリッド膜からなるエッチングストッパー膜203が設けられているため、該エッチングストッパー膜203は、層間絶縁膜204に対するエッチングストッパーの役割を果たすことができると共に、従来の窒化シリコン膜からなるエッチングストッパー膜に比べて比誘電率を著しく低減することができる。

【0164】ところで、第3の実施形態において、エッチングストッパー膜203が酸素成分を含んでいる場合には、該酸素成分によって配線層202は僅かではあるが酸化される恐れがある。従って、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表される有機無機ハイブリッド膜からなるエッチングストッパー膜203を形成する場合には、酸素成分が含まれていない（つまり、 $z = 0$  である）絶縁膜が好ましい。

【0165】また、第3の実施形態においては、層間絶縁膜204の膜厚が800nm程度であるときに、エッチングストッパー膜203の膜厚を50nm程度にすると、エッチングストッパー膜203において十分なエッチング選択比を確保することができる。

【0166】（第3の実施形態の変形例）以下、本発明の第3の実施形態の変形例に係る半導体装置及びその製造方法について、図10(b)を参照しながら説明する。

【0167】第3の実施形態の変形例の特徴は、図10(b)に示すように、配線層202とエッチングストッパー膜203との間に、窒化シリコン膜又は炭化シリコン膜等からなり例えば10nmの膜厚を有する保護膜206を設けていることにある。

【0168】ところで、前述のように、エッチングストッパー膜203が、酸素成分を含む有機無機ハイブリッド膜からなる場合には、酸素成分によって配線層202は僅かではあるが酸化される恐れがある。

【0169】ところが、第3の実施形態の変形例によると、配線層202とエッチングストッパー膜203との間に、酸素成分を含まない保護膜206が設けられているため、エッチングストッパー膜203が酸素成分を含んでいても、配線層202の酸化を確実に防止することができる。

【0170】また、保護膜206の膜厚が小さいため、該保護膜206の比誘電率が若干高くても、下層配線と上層配線との間の比誘電率の増加を抑制できる。

【0171】尚、第3の実施形態及びその変形例においては、配線層202は埋め込み配線であったが、配線層202は、導電膜がパターンニングされることにより形成されたものであってもよい。この場合においても、第3の実施形態及びその変形例の効果を得ることができる。

【0172】（第4の実施形態）以下、本発明の第4の実施形態として、半導体装置及びその製造方法について、図11(a)～(c)を参照しながら説明する。

【0173】まず、図11(a)に示すように、半導体基板300の上に堆積された絶縁膜301に、銅膜又は銅を主成分とする合金膜等からなる配線層302を埋め込む。

【0174】次に、配線層302の上に全面に亘って、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z \geq 0$ ) で表され且つ炭素成分の割合が最も多い第1の有機無機ハイブリッド膜からなるエッチングストッパー膜303を例えばプラズマCVD法により堆積する。

【0175】次に、エッチングストッパー膜303の上に全面に亘って、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表され且つ炭素成分の割合が最も少ない第2の有機無機ハイブリッド膜からなる下層の層間絶縁膜（第1の層間絶縁膜）304を例えばプラズマCVD法により堆積する。

【0176】次に、下層の層間絶縁膜304の上に全面に亘って、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表され且つ炭素成分の割合が中程度である第3の有機無機ハイブリッド膜からなる上層の層間絶縁膜（第2の層間絶縁膜）305を例えばプラズマCVD法により堆積する。

【0177】エッチングストッパー膜303、下層の層間絶縁膜304及び上層の層間絶縁膜305を堆積するための成膜ガスとしては、例えばテトラメチルシラン

( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )、ジメチル・ジメチルシロキサン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-\text{CH}_3)_2$ )、モノメチルシラン膜 ( $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ ) 又はヘキサメチルジシロキサン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) 等の原料ガスと、 $\text{N}_2\text{O}$  等の添加ガスとの混合ガスを用いることができるが、第 4 の実施形態では、ヘキサメチルジシロキサン (HMD SO) と  $\text{N}_2\text{O}$  との混合ガスを用いた。

【0178】エッチングストッパー膜 303 を構成する第 1 の有機無機ハイブリッド膜、上層の層間絶縁膜 305 を構成する第 3 の有機無機ハイブリッド膜及び下層の層間絶縁膜 304 を構成する第 2 の有機無機ハイブリッド膜の順に、炭素成分の割合を少なくする方法としては、主成分となる原料ガス (例えば HMD SO) の種類を同じにしておくと共に成膜ガスに含まれる添加ガス (例えば  $\text{N}_2\text{O}$ ) の割合を増減する方法、又は、成膜ガスに含まれる原料ガスとして炭素成分の多いもの若しくは少ないものを選択する方法等が挙げられる。

【0179】次に、上層の層間絶縁膜 305 の上に、コンタクトホール形成用開口部を有するレジストパターン 306 を形成した後、上層の層間絶縁膜 305 及び下層の層間絶縁膜 304 に対してレジストパターン 306 をマスクとして連続してプラズマエッチングを行なう。

【0180】上層の層間絶縁膜 305 及び下層の層間絶縁膜 304 に対するプラズマエッチングに用いられるエッチングガス及びエッチング条件は、第 1 の実施形態と同様、圧力が 2.6 Pa に保たれている反応室の内部に、体積流量比が  $\text{C}_4\text{F}_8 : \text{CH}_2\text{F}_2 : \text{Ar} : \text{CO} : \text{N}_2 = 2 : 1 : 10 : 5 : 0.5$  であるエッチングガスを導入すると共に、該エッチングガスからなるプラズマを発生させて、プラズマエッチングを行なう。

【0181】このようにすると、上層の層間絶縁膜 305 に対するプラズマエッチング工程においては、以下のようにエッチングが進行する。すなわち、プラズマ中に含まれる  $\text{N}_2$  等のエッチング種が、コンタクトホール 307 の底部に存在する炭素原子又は水素原子と反応して底部を改質しながらエッチングが進行する。この場合、上層の層間絶縁膜 305 には中程度の割合で炭素成分が含まれているため、層間絶縁膜 305 がエッチングされる際に、炭素成分を含むエッチング反応生成ガスが中程度に発生するので、コンタクトホール 307 の壁面及び底面におけるポリマー膜の堆積が促進されると共に、コンタクトホール 307 の底面においては層間絶縁膜 305 の炭素成分がエッチングの進行を妨げる。このため、コンタクトホール 307 の底面に向かうにつれてエッチングレートが低下する。従って、底面方向のエッチングの進行量に比べて、壁面に堆積するポリマーの量の方が多くなるので、図 11 (b) に示すように、コンタクトホール 307 の径は底面に向かうに従って小さくなっていく。

【0182】次に、下層の層間絶縁膜 304 に対するブ

ラズマエッチング工程においては、以下のようにエッチングが進行する。すなわち、プラズマ中に含まれる  $\text{N}_2$  等のエッチング種が、コンタクトホール 307 の底部に存在する炭素原子又は水素原子と反応して底部を改質しながらエッチングが進行する。この場合、下層の層間絶縁膜 304 には最も少ない割合で炭素成分が含まれているため、コンタクトホール 307 の底面においては、ポリマー膜の堆積とエッチングの進行とが競合して起きるが、層間絶縁膜 304 からエッチング中に発生するエッチング反応生成ガス中の炭素成分は少ないので、コンタクトホール 307 の壁面及び底面におけるポリマー膜の堆積量も少ない。また、コンタクトホール 307 の底面においては、層間絶縁膜 304 の表面の炭素成分は十分に脱離しているため、底面に向かうエッチングレートの低下はない。このため、コンタクトホール 307 の底面に対するエッチングレートが大きい一方、壁面へのポリマー膜の堆積量は十分に小さいので、図 11 (c) に示すように、コンタクトホール 307 の径が一定である状態でエッチングが進行する。

【0183】その結果、図 11 (c) に示すように、開口部の近傍の壁面がテーパ状に拡がると共に底部の近傍の壁面が垂直であるコンタクトホール 307 を形成することができる。従って、レジストパターン 306 を除去した後、上層の層間絶縁膜 305 の上に導電膜を堆積すると、該導電膜はコンタクトホール 307 の内部に確実に充填される。

【0184】第 4 の実施形態によると、上層の層間絶縁膜 305 に含まれる炭素成分の割合を下層の層間絶縁膜 304 に含まれる炭素成分の割合よりも多くすることにより、エッチング条件を変化させることなく、開口部の近傍の壁面がテーパ状に拡がると共に底部の近傍の壁面が垂直であるコンタクトホール 307 を確実に形成することができる。

【0185】また、第 4 の実施形態によると、上層の層間絶縁膜 305 の膜厚と下層の層間絶縁膜 304 の膜厚とを調整することにより、コンタクトホール 307 における、壁面がテーパ状に拡がる部分の高さと壁面が垂直である部分の高さとを確実に制御することができる。

【0186】尚、第 4 の実施形態においては、下層の層間絶縁膜 304 と上層の層間絶縁膜 305 との間で、有機無機ハイブリッド膜に含まれる炭素成分の割合を不連続に変化させたが、これに代えて、有機無機ハイブリッド膜に含まれる炭素成分の割合を連続的に変化させてもよい。

【0187】また、第 4 の実施形態においては、下層の層間絶縁膜 304 の下側に、炭素成分の割合が最も多い第 1 の有機無機ハイブリッド膜からなるエッチングストッパー膜 303 を設けたが、これに代えて、例えば窒化シリコン膜からなるエッチングストッパー膜を設けてもよい。

【0188】（第5の実施形態）以下、本発明の第5の実施形態として、半導体装置及びその製造方法について、図12（a）～（c）を参照しながら説明する。

【0189】まず、図12（a）に示すように、半導体基板400の上に堆積された絶縁膜401に、銅膜又は銅を主成分とする合金膜等からなる配線層402を埋め込む。

【0190】次に、配線層402の上に全面に亘って、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$ （ $x > 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $z > 0$ ）で表され且つ炭素成分の割合が相対的に多い第1の有機無機ハイブリッド膜からなるエッチングストッパー膜403を例えばプラズマCVD法により堆積する。

【0191】次に、エッチングストッパー膜403の上に全面に亘って、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$ （ $x > 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $z > 0$ ）で表され且つ炭素成分の割合が相対的に少ない第2の有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜404を例えばプラズマCVD法により堆積する。

【0192】エッチングストッパー膜403及び層間絶縁膜404を堆積するための成膜ガスとしては、例えばテトラメチルシラン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ）、ジメチル・ジメチルシロキサン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-\text{CH}_3)_2$ ）、モノメチルシラン膜（ $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ ）又はヘキサメチルジシロキサン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ）等の原料ガスと、 $\text{N}_2\text{O}$ 等の添加ガスとの混合ガスを用いることができるが、第5の実施形態では、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）と $\text{N}_2\text{O}$ との混合ガスを用いた。

【0193】エッチングストッパー膜403に含まれる炭素成分の割合を層間絶縁膜404に含まれる割合よりも多くするためには、例えば、主成分となる原料ガス（例えばHMDSO）の種類を同じにしておき、エッチングストッパー膜403を堆積するための成膜ガスに含まれる添加ガス（例えば $\text{N}_2\text{O}$ ）の割合を少なくする一方、層間絶縁膜404を堆積するための成膜ガスに含まれる添加ガスの割合を多くしたり、又は、エッチングストッパー膜403を堆積する際には炭素成分の多い原料ガスが含まれている成膜ガスを用いる一方、層間絶縁膜404を堆積する際には炭素成分の少ない原料ガスが含まれている成膜ガスを用いたりすることができる。

【0194】次に、層間絶縁膜404の上に、コンタクトホール形成用開口部を有するレジストパターン405を形成した後、層間絶縁膜404に対してレジストパターン405をマスクとしてプラズマエッチングする。

【0195】以下、プラズマエッチングの方法について詳細に説明する。

【0196】まず、図13に示すように、第1段階のエッチングを行なう。すなわち、反応室の内部に、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを導入すると共にプラズマ誘導コイルに高周波電力を印加することにより、前記エッチングガスからなるプラズマを発生させ、

その後、該プラズマを半導体基板400に引き込む。

【0197】このようにすると、プラズマ中に含まれる $\text{N}_2$ 等のエッチング種が、コンタクトホール406（図12（b）を参照）の底部に存在する炭素原子又は水素原子と反応して底部を改質しながらエッチングが進行するが、エッチングガスに含まれる $\text{N}_2$ 成分の量が少ないため、層間絶縁膜404のコンタクトホール406の底面において層間絶縁膜404の炭素成分の脱離が少ないので、底面方向のエッチングの進行が妨げられ、これによって、コンタクトホール406の底面に向かうエッチングレートが低下する。従って、底面方向のエッチングの進行量に比べて、壁面に堆積するポリマー膜の量が多くなるので、図12（b）に示すように、コンタクトホール406の径は底面に向かうにつれて径が小さくなっていく。

【0198】次に、図13に示すように、第2段階のエッチングを行なう。すなわち、反応室の内部に導入されるエッチングガスにおける $\text{N}_2$ ガスの添加量を増加して $\text{N}_2$ の割合が第1の実施形態と同程度（ $\text{N}_2$ ガスの体積流量比/ $\text{CF}$ 系ガスの体積流量比が相対的に大きい）にする。

【0199】このようにすると、プラズマ中に含まれる $\text{N}_2$ 等のエッチング種が、コンタクトホール406の底部に存在する炭素原子又は水素原子と反応して底部を改質しながらエッチングが進行するが、エッチングガスに含まれる $\text{N}_2$ ガスの量が多いため、コンタクトホール406の底面において層間絶縁膜404の表面の炭素成分は十分に脱離しているので、底面に向かうエッチングレートは低下しない。また、コンタクトホール406の壁面に堆積するポリマー膜の量の十分に小さいため、図12（c）に示すように、コンタクトホール406の径が一定である状態でエッチングが進行する。

【0200】その結果、図12（c）に示すように、開口部の近傍の壁面がテーパ状に広がると共に底部の近傍の壁面が垂直であるコンタクトホール406を形成することができる。従って、レジストパターン405を除去した後、層間絶縁膜404の上に導電膜を堆積すると、該導電膜はコンタクトホール406の内部に確実に充填される。

【0201】第5の実施形態によると、エッチングガスに含まれる $\text{N}_2$ ガスの添加量をエッチングの途中で増加させるため、層間絶縁膜404の組成を変化させることなく、開口部の近傍の壁面がテーパ状に広がると共に底部の近傍の壁面が垂直であるコンタクトホール406を確実に形成することができる。

【0202】尚、第5の実施形態においては、エッチングガスに含まれる $\text{N}_2$ ガスの添加量を段階的に増加させたが、これに代えて、 $\text{N}_2$ ガスの添加量を連続的に増加させてもよい。

【0203】また、第5の実施形態においては、層間絶

緑膜 404 の下側に、炭素成分の割合が相対的に多い第 1 の有機無機ハイブリッド膜からなるエッチングストッパー膜 403 を設けたが、これに代えて、例えば窒化シリコン膜からなるエッチングストッパー膜を設けてもよい。

【0204】(第 6 の実施形態) 以下、本発明の第 6 の実施形態として、半導体装置及びその製造方法について、図 14 (a) ~ (c) 及び図 15 (a) ~ (d) を参照しながら説明する。

【0205】まず、図 14 (a) に示すように、半導体基板 500 の上に堆積された絶縁膜 501 に例えば銅膜又は銅を主成分とする合金膜等からなる下層配線 502 を埋め込んだ後、下層配線 502 の上に全面に亘って、 $\text{SiC}_x\text{HyO}_z$  ( $x > 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $z \geq 0$ ) で表され炭素成分の割合が相対的に多い第 1 の有機無機ハイブリッド膜からなる 50 nm の厚さを有するエッチングストッパー膜 503 を堆積する。

【0206】次に、エッチングストッパー膜 503 の上に、 $\text{SiC}_x\text{HyO}_z$  ( $x > 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $z > 0$ ) で表され炭素成分の割合が相対的に少ない第 2 の有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜 504 を例えばプラズマ CVD 法により堆積する。

【0207】エッチングストッパー膜 503 及び層間絶縁膜 504 を堆積するための成膜ガスとしては、例えばテトラメチルシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )、ジメチル・ジメチルシロキサン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-\text{CH}_3)_2$ )、モノメチルシラン膜 ( $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ ) 又はヘキサメチルジシロキサン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) 等の原料ガスと、 $\text{N}_2\text{O}$  等の添加ガスとの混合ガスを用いることができる。

【0208】また、エッチングストッパー膜 503 に含まれる炭素成分の割合を層間絶縁膜 504 に含まれる炭素成分の割合よりも多くする方法は、例えば、主成分となる原料ガス (例えば HMDSO) の種類を同じにしておき、エッチングストッパー膜 503 を堆積するための成膜ガスに含まれる添加ガス (例えば  $\text{N}_2\text{O}$ ) の割合を少なくする一方、層間絶縁膜 504 を堆積するための成膜ガスに含まれる添加ガスの割合を多くしたり、又は、エッチングストッパー膜 503 を堆積する際には炭素成分の多い原料ガスが含まれている成膜ガスを用いる一方、層間絶縁膜 504 を堆積する際には炭素成分の少ない原料ガスが含まれている成膜ガスを用いたりすることができる。

【0209】次に、層間絶縁膜 504 の上に例えば窒化シリコン膜からなる CMP ストッパー膜 505 を堆積した後、該 CMP ストッパー膜 505 の上に、コンタクトホール形成用開口部を有するレジストパターン 506 を形成し、その後、CMP ストッパー膜 505 に対してレジストパターン 506 をマスクとしてエッチングを行な

つて、開口部を転写する。

【0210】次に、図 14 (b) に示すように、層間絶縁膜 504 に対してレジストパターン 506 をマスクとしてプラズマエッチングする。

【0211】この場合をエッチング条件は、第 1 の実施形態と同様であって、反応室内に、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを導入すると共にプラズマ誘導コイルに高周波電力を印加して、該エッチングガスからなるプラズマを発生させる。

【0212】このようにすると、プラズマ中に含まれる  $\text{N}_2$  等のエッチング種が、コンタクトホール 507 の底部に存在する炭素原子又は水素原子と反応して底部を改質しながらエッチングが進行する。すなわち、コンタクトホール 507 の底部 (改質層) の組成は  $\text{SiO}_2$  の組成に近づくため、コンタクトホール 507 の底部はプラズマ中に含まれる  $\text{CF}_x$  等のエッチング種により良好にエッチングされる。

【0213】次に、図 14 (c) に示すように、レジストパターン 506 を除去した後、図 15 (a) に示すように、開口部を有する CMP ストッパー膜 505 をマスクとしてエッチングストッパー膜 503 に対してエッチングを行なつて、エッチングストッパー膜 503 におけるコンタクトホール 507 に露出している部分を除去する。この場合、エッチングストッパー膜 503 に対してオーバーエッチングを行なうので、下層配線 502 の表面には浅い凹部が形成される。

【0214】次に、図 15 (b) に示すように、CMP ストッパー膜 505 の上に全面に亘って、銅膜又はタングステン膜等からなる金属膜 508 を堆積した後、CMP 法により、金属膜 508 における CMP ストッパー膜 505 の上に露出している部分を除去して、図 15

(c) に示すように、金属膜 508 からなるプラグ 508A を形成する。この場合、プラグ 508A の表面部においてはディッシング現象が起こるので、プラグ 508A の表面部は CMP ストッパー膜 505 の膜厚と同程度の深さに窪む。

【0215】次に、図 15 (d) に示すように、CMP ストッパー膜 505 をエッチングにより除去すると、プラグ 508A の表面は、平坦になると共に層間絶縁膜 504 の表面と面一になる。また、多層配線構造において、上層配線の平坦度を向上させることができる。

【0216】尚、プラグ 508A の表面部においてディッシング現象が起こらない場合、又はディッシング量により CMP ストッパー膜 505 が厚い場合には、CMP ストッパー膜 505 を除去したときに、プラグ 508A の表面部が層間絶縁膜 504 から突出した状態になる。プラグ 508A の表面部が層間絶縁膜 504 から突出しても、上層配線において平坦度が許容される範囲内であれば、突出部を、上層配線を形成する際のアライメント工程においてアライメントマークとして用いることがで



きる。

【0217】第6の実施形態によると、比誘電率が低い有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜504にコンタクトホール507を確実に形成することができると共に、CMP耐性が弱いと考えられる有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜504をCMPストッパー膜505により保護した状態でCMPを行なうことができるので、CMPを良好に行なうことができる。

【0218】また、層間絶縁膜504の下側に、炭素成分の割合が多い有機無機ハイブリッド膜からなるエッチングストッパー膜503を設けたため、該エッチングストッパー膜503は、層間絶縁膜504に対するエッチングストッパーの役割を果たすことができると共に、従来の窒化シリコン膜からなるエッチングストッパー膜に比べて比誘電率を著しく低減させる。

【0219】(第7の実施形態) 以下、本発明の第7の実施形態として、半導体装置及びその製造方法について、図16(a)～(c)、図17(a)～(c)及び図18(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0220】まず、図16(a)に示すように、半導体基板600の上に堆積された絶縁膜601に例えば銅膜又は銅を主成分とする合金膜等からなる下層配線602を埋め込んだ後、下層配線602の上に全面に亘って、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表され炭素成分の割合が相対的に多い第1の有機無機ハイブリッド膜からなり50nmの厚さを有するエッチングストッパー膜603を堆積する。

【0221】次に、エッチングストッパー膜603の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x > 0, y \geq 0, z > 0$ ) で表され炭素成分の割合が相対的に少ない第2の有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜604を例えばプラズマCVD法により堆積する。

【0222】エッチングストッパー膜603及び層間絶縁膜604を堆積するための成膜ガスとしては、例えばテトラメチルシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )、ジメチル・ジメチルシロキサン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-\text{CH}_3)_2$ )、モノメチルシラン膜 ( $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ ) 又はヘキサメチルジシロキサン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) 等の原料ガスと、 $\text{N}_2\text{O}$  等の添加ガスとの混合ガスを用いることができる。

【0223】また、エッチングストッパー膜603に含まれる炭素成分の割合を層間絶縁膜604に含まれる炭素成分の割合よりも多くする方法は、例えば、主成分となる原料ガス(例えばHMDSO)の種類を同じにしておき、エッチングストッパー膜603を堆積するための成膜ガスに含まれる添加ガス(例えば $\text{N}_2\text{O}$ )の割合を少なくする一方、層間絶縁膜604を堆積するための成膜ガスに含まれる添加ガスの割合を多くしたり、又は、エッチングストッパー膜603を堆積する際には炭素成分の多い原料ガスが含まれている成膜ガスを用いる一

方、層間絶縁膜604を堆積する際には炭素成分の少ない原料ガスが含まれている成膜ガスを用いたりすることができる。

【0224】次に、層間絶縁膜604の上に例えば窒化シリコン膜からなるCMPストッパー膜605を堆積した後、該CMPストッパー膜605の上に、コンタクトホール形成用開口部を有する第1のレジストパターン606を形成し、その後、CMPストッパー膜605に対して第1のレジストパターン606をマスクとしてエッチングを行なって、CMPストッパー膜605に第1のレジストパターン606の開口部を転写する。

【0225】次に、図16(b)に示すように、層間絶縁膜604に対して第1のレジストパターン606をマスクとしてプラズマエッチングする。

【0226】この場合をエッチング条件は、第1の実施形態と同様であって、反応室内に、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを導入すると共にプラズマ誘導コイルに高周波電力を印加して、該エッチングガスからなるプラズマを発生させる。

【0227】このようにすると、プラズマ中に含まれる $\text{N}_2$ 等のエッチング種が、コンタクトホール607の底部に存在する炭素原子又は水素原子と反応して底部を改質しながらエッチングが進行する。すなわち、コンタクトホール607の底部(改質層)の組成は $\text{SiO}_2$ の組成に近づくため、コンタクトホール607の底部はプラズマ中に含まれる $\text{CF}_x$ 等のエッチング種により良好にエッチングされる。

【0228】次に、図16(c)に示すように、第1のレジストパターン606を除去した後、図17(a)に示すように、CMPストッパー膜605の上に、配線溝形成用開口部を有する第2のレジストパターン608を形成する。

【0229】次に、第2のレジストパターン608をマスクとして、CMPストッパー膜605及び層間絶縁膜604に対して順次エッチングを行なって、図17

(b)に示すように、層間絶縁膜604にコンタクトホール607と接続する配線溝609を形成する。層間絶縁膜604に配線溝609を形成するためのエッチング条件は、層間絶縁膜604にコンタクトホール607を形成するためのエッチング条件と同様である。

【0230】次に、図17(c)に示すように、第2のレジストパターン608を除去した後、図18(a)に示すように、エッチングストッパー膜603におけるコンタクトホール607に露出している部分を除去する。

【0231】次に、図18(b)に示すように、CMPストッパー膜605の上に全面に亘って、銅膜又はタングステン膜等からなる金属膜610を堆積した後、CMP法により、金属膜610におけるCMPストッパー膜605の上に露出している部分を除去して、図18

(c)に示すように、金属膜610からなるプラグ61



0A及び上層配線610Bを同時に形成する。

【0232】次に、図18(d)に示すように、CMPストッパー膜605をエッチングにより除去すると、上層配線610Bの表面は、平坦になると共に層間絶縁膜604の表面と面一になる。

【0233】第7の実施形態によると、比誘電率が低い有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜604に、コンタクトホール607及び配線溝609を確実に形成することができると共に、CMP耐性が弱いと考えられる有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜604を

CMPストッパー膜605により保護した状態でCMPを行なうことができる。

【0234】また、層間絶縁膜604の下側に、炭素成分の割合が多い有機無機ハイブリッド膜からなるエッチングストッパー膜603を設けたため、該エッチングストッパー膜603は、層間絶縁膜604に対するエッチングストッパーの役割を果たすことができると共に、従来の窒化シリコン膜からなるエッチングストッパー膜に比べて比誘電率を著しく低減させる。

【0235】(第8の実施形態)以下、本発明の第8の実施形態として、半導体装置及びその製造方法について、図19(a)～(c)及び図20(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0236】まず、半導体基板700の上に堆積された絶縁膜701に例えば銅膜又は銅を主成分とする合金膜等からなる下層配線702を埋め込んだ後、下層配線702の上に全面に亘って、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x>0$ ,  $y\geq 0$ ,  $z>0$ ) で表され炭素成分の割合が相対的に多い絶縁膜からなり50nmの厚さを有するエッチングストッパー膜703を堆積する。

【0237】次に、エッチングストッパー膜703の上に、 $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ( $x>0$ ,  $y\geq 0$ ,  $z>0$ ) で表され炭素成分の割合が相対的に少ない有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜704を例えばプラズマCVD法により堆積する。

【0238】エッチングストッパー膜703及び層間絶縁膜704を堆積するための成膜ガスとしては、例えばテトラメチルシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )、ジメチル・ジメチルシロキサン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-\text{CH}_3)_2$ )、モノメチルシラン膜 ( $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$ ) 又はヘキサメチルジシロキサン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) 等の原料ガスと、 $\text{N}_2\text{O}$  等の添加ガスとの混合ガスを用いることができる。

【0239】また、エッチングストッパー膜703に含まれる炭素成分の割合を層間絶縁膜704に含まれる炭素成分の割合よりも多くする方法は、例えば、主成分となる原料ガス(例えばHMDSO)の種類を同じにしておき、エッチングストッパー膜703を堆積するための成膜ガスに含まれる添加ガス(例えば $\text{N}_2\text{O}$ )の割合を少なくする一方、層間絶縁膜704を堆積するための成

膜ガスに含まれる添加ガスの割合を多くしたり、又は、エッチングストッパー膜703を堆積する際には炭素成分の多い原料ガスが含まれている成膜ガスを用いる一方、層間絶縁膜704を堆積する際には炭素成分の少ない原料ガスが含まれている成膜ガスを用いたりすることができる。

【0240】次に、層間絶縁膜704の上に、例えばプラズマCVD法により、5nm～10nmの膜厚を有しTEOS膜等のように炭素成分を含まない酸化シリコン膜705を堆積した後、該酸化シリコン膜705の上にポジ型の化学増幅型レジスト材料を塗布してレジスト膜706を形成する。

【0241】次に、レジスト膜706に対して露光をマスク707を介して照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜706の露光部706aは、酸発生剤から発生する酸の作用によって現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜706の未露光部706bは、酸発生剤から酸が発生しないので現像液に対して難溶性のままである。この場合、レジスト膜706と層間絶縁膜704との間に炭素成分を含まない酸化シリコン膜705が介在しているため、レジスト膜706の露光部706aに発生した酸( $\text{H}^+$ )と層間絶縁膜704に含まれる炭素成分(C)とが反応しないため、露光部706aに発生した酸が失活しないので、露光部706aは酸の作用によって確実に現像液に対して可溶性に変化する。

【0242】次に、図19(b)に示すように、レジスト膜706の露光部706aを現像液に溶解させて除去して、レジスト膜706の未露光部706bからなりコンタクトホール形成用開口部を有する第1のレジストパターン708を形成する。前述のように、レジスト膜706の露光部706aは、酸が失活していないため現像液に対して可溶性に変化しているため、解像性に優れた第1のレジストパターン708が得られる。

【0243】次に、図19(c)に示すように、第1のレジストパターン708の開口部を酸化シリコン膜705に転写した後、層間絶縁膜704に対して第1のレジストパターン708をマスクとしてプラズマエッチングを行なうと、層間絶縁膜704にコンタクトホール709を形成する。

【0244】この場合をエッチング条件は、第1の実施形態と同様であって、反応室内に、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを導入すると共にプラズマ誘導コイルに高周波電力を印加して、該エッチングガスからなるプラズマを発生させる。

【0245】このようにすると、プラズマ中に含まれる $\text{N}_2$ 等のエッチング種が、コンタクトホール709の底部に存在する炭素原子又は水素原子と反応して底部を改質しながらエッチングが進行するため、コンタクトホール709の底部はプラズマ中に含まれる $\text{CF}_x$ 等のエ

チング種により良好にエッチングされる。

【0246】次に、酸素プラズマによりレジストパターン708を除去する工程の前又は後に、コンタクトホール709の壁面を、窒素を含むガス、又はフッ素、炭素及び窒素を含むガスに曝すことにより、図20(a)に示すように、コンタクトホール709の壁部に、有機無機ハイブリッド膜から炭素成分が除去されてなる改質層710を形成する。

【0247】次に、図20(b)に示すように、第1のレジストパターン708を除去した後、酸化シリコン膜705の上に、化学増幅型レジスト材料からなり配線溝形成用開口部を有する第2のレジストパターン711を形成する。この場合、化学増幅型レジスト膜と層間絶縁膜704との間に炭素成分を含まない酸化シリコン膜705が介在していると共に、コンタクトホール709の壁部に炭素成分を含まない改質層710が形成されているため、レジスト膜の露光部に発生した酸が失活しないので、解像性に優れた第2のレジストパターン711が得られる。

【0248】次に、第2のレジストパターン711の開口部を酸化シリコン膜705に転写した後、層間絶縁膜704に対して第2のレジストパターン711をマスクとしてプラズマエッチングを行なって、図20(c)に示すように、層間絶縁膜704に配線溝712を形成する。

【0249】この場合をエッチング条件は、第1の実施形態と同様であって、反応室の内部に、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを導入すると共にプラズマ誘導コイルに高周波電力を印加して、該エッチングガスからなるプラズマを発生させる。

【0250】このようにすると、プラズマ中に含まれるN<sub>2</sub>等のエッチング種が、配線溝712の底部に存在する炭素原子又は水素原子と反応して該底部を改質しながらエッチングが進行するため、配線溝712の底部はプラズマ中に含まれるCF<sub>x</sub>等のエッチング種により良好にエッチングされる。

【0251】次に、図示は省略しているが、第7の実施形態と同様、第2のレジストパターン711を除去した後、エッチングストッパー膜706におけるコンタクトホール709に露出している部分を除去する。ここで、第2のレジストパターン711を除去する前又は後に、改質層710を酸化膜エッチングにより除去する工程を付加してもよい。次に、酸化シリコン膜705の上に全面に亘って、銅膜又はタングステン膜等からなる金属膜を堆積した後、CMP法により、金属膜における酸化シリコン膜705の上に露出している部分を除去すると、デュアルダマシ構造を有する多層配線が得られる。

【0252】尚、第8の実施形態は、ポジ型の化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜706を用いたが、これに代えて、ネガ型の化学増幅型レジスト材料からな

るレジスト膜を用いる場合にも、層間絶縁膜704とネガ型のレジスト膜との間に炭素成分を含まない酸化シリコン膜705を介在させることにより、レジスト膜の露光部における酸の失活を防止することができる。

【0253】また、図19(a)に示したレジスト膜706の下側にCVD法による反射防止膜を形成する場合には、層間絶縁膜704の上に反射防止膜を形成し、該反射防止膜の上に酸化シリコン膜705を堆積することが好ましい。このようにすると、下地がアルカリ性の膜である場合又はH<sup>+</sup>と結合しやすい有機無機ハイブリッド膜以外の膜である場合に起きる有機無機ハイブリッド膜とは異なるメカニズムにより、反射防止膜に起因して起きるレジスト膜706における酸の失活を防止することができる。

【0254】(第8の実施形態の第1変形例) 第8の実施形態においては、有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜704の上に、炭素成分を含まない酸化シリコン膜705を堆積したが、第8の実施形態の第1変形例は、有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜704の表面部を改質することにより、層間絶縁膜704の表面部に、炭素成分を含まない酸化シリコン膜705を形成するものである。

【0255】まず、第8の実施形態と同様にして、有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜704を堆積する。

【0256】次に、層間絶縁膜704に対して、フッ素及び炭素を含むエッチングガスを用いてエッチバックを行なうと共に、エッチバック工程の最終段階において、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを導入すると共に該エッチングガスからなるプラズマを発生させる。このようにすると、プラズマ中に含まれるN<sub>2</sub>等のエッチング種が、層間絶縁膜704の表面部に引き込まれて該表面部に存在する炭素原子又は水素原子と反応するため、層間絶縁膜704の表面部には、炭素成分が離脱してなる改質層からなる酸化シリコン膜705が形成される。

【0257】次に、層間絶縁膜704の表面部に形成されている酸化シリコン膜705の上に、第8の実施形態と同様、化学増幅型レジスト材料を塗布してレジスト膜706を形成した後、該レジスト膜706に対してパターン露光を行ない、その後、レジスト膜706の露光部706aを現像液により除去して、第1のレジストパターン708を形成する。

【0258】このようにすると、レジスト膜706と層間絶縁膜704との間に、炭素成分を含まない酸化シリコン膜705が介在しているため、第8の実施形態と同様、レジスト膜706の露光部706aに発生した酸が失活しないので、露光部706aは酸的作用によって確実に現像液に対して可溶性に変化する。

【0259】(第8の実施形態の第2変形例) 以下、第

8の実施形態の第2変形例に係る半導体装置の製造方法について、図21(a)～(c)を参照しながら説明する。

【0260】まず、第8の実施形態と同様にして、層間絶縁膜704に対して第1のレジストパターン708をマスクとしてプラズマエッチングを行なって、層間絶縁膜704にコンタクトホール709を形成した後(図19(c)を参照)、図20(a)に示した改質層710を形成し、その後、第1のレジストパターン708を酸素プラズマを用いるアッシングにより除去する。

【0261】次に、酸化シリコン膜705の上に化学増幅型レジスト材料を塗布してレジスト膜を形成し、その後、該レジスト膜に対してパターン露光を行なった後、現像を行なうことにより、図21(a)に示すように、配線溝形成用開口部を有する第2のレジストパターン711を形成する。このようにすると、化学増幅型レジスト材料はコンタクトホール709の内部にも堆積されると共に、コンタクトホールの内部に堆積されたレジスト膜においては、パターン露光により発生した酸がエッチングストッパー膜403から供給される炭素成分によって失活する。このため、レジスト膜の露光部を現像液により除去しても、コンタクトホール709の底部には、酸が失活した化学増幅型レジスト材料からなる保護膜711aが形成される。

【0262】次に、第2のレジストパターン711の開口部を酸化シリコン膜705に転写した後、層間絶縁膜704に対して第2のレジストパターン711をマスクとしてプラズマエッチングを行なって、図21(b)に示すように、層間絶縁膜704に配線溝712を形成する。

【0263】この場合のエッチング条件は、第1の実施形態と同様であって、反応室の内部に、フッ素、炭素及び窒素を含むエッチングガスを導入すると共にプラズマ誘導コイルに高周波電力を印加して、該エッチングガスからなるプラズマを発生させる。このようにすると、プラズマ中に含まれるN<sub>2</sub>等のエッチング種が、配線溝712の底部に存在する炭素原子又は水素原子と反応して該底部を改質しながらエッチングが進行するため、配線溝712の底部はプラズマ中に含まれるCF<sub>x</sub>等のエッチング種により良好にエッチングされる。

【0264】ところで、層間絶縁膜704に対しては、コンタクトホール709を形成するためのプラズマエッチングと、配線溝712を形成するためのプラズマエッチングとからなる2度のプラズマエッチングが行なわれるため、エッチングストッパー膜703におけるコンタクトホール709に露出している部分は極めて薄くなっているか又は完全になくなっている可能性がある(図20(c)を参照)。このため、第2のレジストパターン711を酸素プラズマを用いるアッシング工程において、下層配線702が酸素プラズマに曝されて下層配線

702の表面に自然酸化膜が形成されてしまい、これによって、コンタクトホール709に充填された導電膜からなるプラグと下層配線702との接触抵抗が大きくなってしまふ恐れがある。

【0265】ところが、第8の実施形態の第2変形例によると、コンタクトホール709の底部に、酸が失活した化学増幅型レジスト材料からなる保護膜711aを存在させた状態で、配線溝712を形成するためのプラズマエッチングを行なうため、エッチングストッパー膜703はプラズマエッチングに1度しか曝されないの、エッチングストッパー膜703におけるコンタクトホール709に露出している部分は余り薄くならない。

【0266】このため、図21(c)に示すように、第2のレジストパターン711を酸素プラズマを用いるアッシングにより除去しても、下層配線702は酸素プラズマに曝されないの、下層配線702の表面には自然酸化膜が形成されず、これによって、コンタクトホール709に充填された導電膜からなるプラグと下層配線702との接触抵抗が大きくなる事態を防止することができる。

【0267】また、エッチングストッパー膜703はプラズマエッチングに1度しか曝されないため、エッチングストッパー膜703の膜厚を小さくできるので、エッチングストッパー膜703としては、有機無機ハイブリッド膜等のようにレジストを失活させる材料を用いることができると共に、エッチングストッパー膜703の膜厚を小さくすることができるので、下層配線と上層配線との間の比誘電率を低くすることができると共に、層間絶縁膜の膜厚を薄くできこれにより膜厚のばらつきを小さくすることができる。

【0268】

【発明の効果】本発明に係る第1又は第2のエッチング方法によると、有機無機ハイブリッド膜の表面部に対して、炭素成分を脱離させた状態、つまり、有機無機ハイブリッド膜の表面部において、Si-O結合の切断並びにCO<sub>2</sub>及びSiF<sub>4</sub>等の生成を妨げる炭素成分の減少した状態で、プラズマエッチングを行なうため、エッチングレートが向上する。従って、スループットが向上すると共に、レジストパターンに対するエッチング選択比が大きくなる。

【0269】本発明に係る第1の半導体装置の製造方法及び第1の半導体装置によると、炭素成分の割合が相対的に多い第2の有機無機ハイブリッド膜からなるエッチングストッパー膜は、炭素成分の割合が相対的に少ない第1の有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜に対してプラズマエッチングを行なってコンタクトホールを形成する際のエッチングストッパー膜として機能する。また、エッチングストッパー膜は比誘電率が低い有機無機ハイブリッド膜からなるため、比誘電率が高い窒化シリコン膜を用いる場合に比べて、下層配線と上層配線と

の間の比誘電率を大きく低減することができる。

【0270】第2の半導体装置の製造方法及び第2の半導体装置によると、第1の層間絶縁膜の上に堆積されている第2の層間絶縁膜は、第1の層間絶縁膜に比べて、炭素成分の割合が多いため、第2の層間絶縁膜に対するプラズマエッチング工程においては、第2の層間絶縁膜がエッチングされることにより、多くの炭素成分を含むエッチング反応生成ガスが発生するので、第1の開口部の壁面及び底面におけるポリマー膜の堆積が促進されると共に、第1の開口部の底面においては第2の層間絶縁膜の炭素成分がエッチングの進行を妨げる。このため、第1の開口部の底面に向かうエッチングレートが低下するので、底面方向のエッチングの進行量に比べて、壁面に堆積するポリマー膜の量が多くなり、これによって、底面に向かうにつれて径が小さくなる第1の開口部が形成される。また、第1の層間絶縁膜は、第2の層間絶縁膜に比べて、炭素成分の割合が少ないため、第1の層間絶縁膜に対するプラズマエッチング工程においては、エッチングが進行しても、エッチング中に第1の層間絶縁膜から発生するエッチング反応生成ガス中の炭素成分は比較的小さいので、第2の開口部の壁面及び底面に堆積するポリマー膜の量は少ない。また、第2の開口部の底面においては第1の層間絶縁膜の表面部の炭素成分は十分に脱離しているため、底面に向かうエッチングレートは低下しない。このため、底面方向のエッチングの進行量に比べて、壁面に堆積するポリマー膜の量は十分に小さいので、壁面が底面に対してほぼ垂直である第2の開口部が形成される。

【0271】第3の半導体装置の製造方法によると、層間絶縁膜に対して行われる第1のプラズマエッチング工程においては、有機無機ハイブリッド膜の表面部から炭素成分が脱離しないか又は脱離する炭素成分が少ないため、第1の開口部の底面に向かうエッチングレートは低下する。従って、底面方向のエッチングの進行量に比べて、壁面に堆積するポリマー膜の量が多いため、層間絶縁膜の上側部分には、底面に向かうにつれて径が小さくなる第1の開口部が形成される。また、層間絶縁膜に対して行われる第2のプラズマエッチング工程においては、有機無機ハイブリッド膜の表面部から炭素成分は十分に脱離するため、底面に向かうエッチングレートは低下しない。このため、底面方向のエッチングの進行量に比べて、壁面に堆積するポリマー膜の量は十分に小さいので、層間絶縁膜の下側部分には、壁面が底面に対してほぼ垂直である第2の開口部が形成される。

【0272】第4の半導体装置の製造方法によると、層間絶縁膜と化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜との間に、炭素成分を含まない酸化シリコン膜が介在しているため、レジスト膜の露光部の極性（現像液に対する溶解性）が確実に変化するので、レジスト膜の露光部又は未露光部を現像液により除去して得られるレジスト

パターン形状が良好になる。

【0273】第5の半導体装置の製造方法によると、コンタクトホール底部に化学増幅型レジスト材料からなりエッチングストッパー膜を保護する保護膜を形成した状態で、層間絶縁膜に対してプラズマエッチングを行なって配線溝を形成するため、エッチングストッパー膜の膜厚が小さくても、配線層がプラズマに曝されないのので、配線層の表面が損傷を受けたり又は配線層の表面に自然酸化膜が形成されたりする事態を回避することができる。

【0274】第6の半導体装置の製造方法によると、層間絶縁膜の表面部から炭素成分を脱離させながらプラズマエッチングを行なって、層間絶縁膜にコンタクトホールを形成するため、層間絶縁膜にコンタクトホールを確実に形成することができる。また、層間絶縁膜の下側に、該層間絶縁膜に比べて炭素成分の割合が多いエッチングストッパー膜が設けられているため、該エッチングストッパー膜は、層間絶縁膜に対してプラズマエッチングを行なってコンタクトホールを形成する際のエッチングストッパー膜として機能する。また、エッチングストッパー膜は比誘電率が低い絶縁膜からなるため、下層配線と上層配線との間の比誘電率を大きく低減することができる。さらに、層間絶縁膜と導電膜との間にCMPストッパー膜が介在しているため、層間絶縁膜をCMPに弱い有機無機ハイブリッド膜により形成しても、層間絶縁膜が損傷を受ける事態を回避することができる。

【0275】第7の半導体装置の製造方法によると、第6の半導体装置の製造方法と同様、層間絶縁膜の表面部から炭素成分を脱離させながらプラズマエッチングを行なって、層間絶縁膜にコンタクトホールを形成するため、層間絶縁膜にコンタクトホール及び配線溝を確実に形成することができる。また、炭素成分の割合が相対的に多いエッチングストッパー膜は、層間絶縁膜に対してプラズマエッチングを行なってコンタクトホールを形成する際のエッチングストッパー膜として機能する。エッチングストッパー膜は比誘電率が低い絶縁膜からなるため、下層配線と上層配線との間の比誘電率を大きく低減することができる。さらに、層間絶縁膜をCMPに弱い有機無機ハイブリッド膜により形成しても、層間絶縁膜が損傷を受ける事態を回避することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の各実施形態に用いられるプラズマ処理装置の全体構成を示す断面図である。

【図2】本発明の第1の実施形態に係るエッチング方法のフロー図である。

【図3】本発明の第1の実施形態に係るエッチング方法において、有機無機ハイブリッド膜の表面部が改質されると共にエッチングされるメカニズムを説明する断面図である。

【図4】本発明の第1の実施形態において、N<sub>2</sub>成分を

含むガス及びCF系ガスを導入するタイミングを示す図である。

【図5】(a)及び(b)は、膜種a及び膜種bである有機無機ハイブリッド膜の膜質をXPSにより解析して得られた、深さ方向の距離と原子の濃度との関係を示す図である。

【図6】(a)及び(b)は、膜種c及び膜種dである有機無機ハイブリッド膜の膜質をXPSにより解析して得られた、深さ方向の距離と原子の濃度との関係を示す図である。

【図7】膜種cである有機無機ハイブリッド膜をNH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>ガスにより改質したときの深さ方向の距離と原子の濃度との関係を示す図である。

【図8】本発明の第2の実施形態に係るエッチング方法のフロー図である。

【図9】本発明の第2の実施形態において、N<sub>2</sub>成分を含むガス及びCF系ガスを導入するタイミングを示す図である。

【図10】(a)は本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す断面図であり、(b)は本発明の第3の実施形態の変形例に係る半導体装置の製造方法の断面図である。

【図11】(a)～(c)は、本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図12】(a)～(c)は、本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図13】本発明の第5の実施形態において、N<sub>2</sub>成分を含むガス及びCF系ガスを導入するタイミングを示す図である。

【図14】(a)～(c)は、本発明の第6の実施形態に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図15】(a)～(d)は、本発明の第6の実施形態に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図16】(a)～(c)は、本発明の第7の実施形態に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図17】(a)～(c)は、本発明の第7の実施形態に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図18】(a)～(d)は、本発明の第7の実施形態に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図19】(a)～(c)は、本発明の第8の実施形態に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図20】(a)～(d)は、本発明の第8の実施形態

に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図21】(a)～(c)は、本発明の第8の実施形態の第2変形例に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図22】(a)～(d)は、第1の従来例に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図23】(a)～(d)は、第2の従来例に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【図24】(a)及び(b)は、有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜の上に化学増幅型レジスト膜を形成するときの問題点を説明する断面図である。

【図25】有機無機ハイブリッド膜からなる層間絶縁膜の上に化学増幅型レジスト膜を形成するときの問題点を説明する断面図である。

【図26】(a)は、酸化シリコン膜からなる層間絶縁膜に対して、フッ素及び炭素を含むエッチングガスを用いてドライエッチングを行なう場合のコンタクトホール

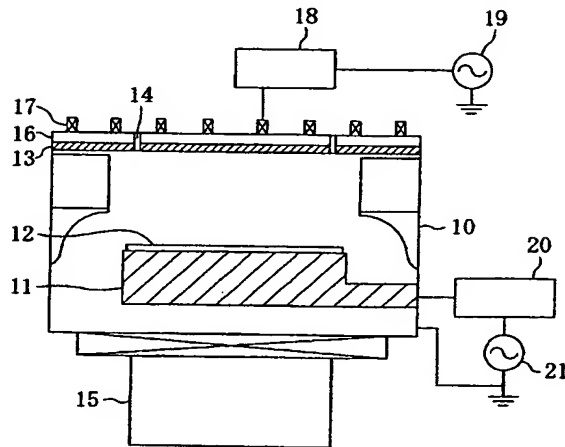
【符号の説明】

- 10 反応室
- 11 下部電極
- 12 半導体基板
- 13 上部電極
- 14 ガス導入孔
- 15 真空ポンプ
- 16 絶縁体
- 17 プラズマ誘導コイル
- 18 第1の整合器
- 19 第1の高周波電源
- 20 第2の整合器
- 21 第2の高周波電源
- 100 半導体基板
- 102 配線層
- 103 エッチングストッパー膜
- 104 有機無機ハイブリッド膜
- 104a コンタクトホール
- 104b 改質層
- 105 レジストパターン
- 200 半導体基板
- 201 絶縁膜
- 202 配線層
- 203 エッチングストッパー膜
- 204 層間絶縁膜
- 204a コンタクトホール
- 205 レジストパターン
- 300 半導体基板

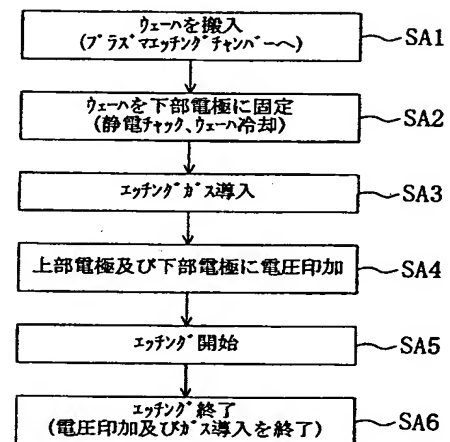
301 絶縁膜  
 302 配線層  
 303 エッチングストッパー膜  
 304 下層の層間絶縁膜 (第1の層間絶縁膜)  
 305 上層の層間絶縁膜 (第2の層間絶縁膜)  
 306 レジストパターン  
 400 半導体基板  
 401 絶縁膜  
 402 配線層  
 403 エッチングストッパー膜  
 404 層間絶縁膜  
 405 レジストパターン  
 406 コンタクトホール  
 500 半導体基板  
 501 絶縁膜  
 502 下層配線  
 503 エッチングストッパー膜  
 504 層間絶縁膜  
 505 CMPストッパー膜  
 506 レジストパターン  
 507 コンタクトホール  
 508 金属膜  
 508A プラグ  
 600 半導体基板  
 601 絶縁膜

602 下層配線  
 603 エッチングストッパー膜  
 604 層間絶縁膜  
 605 CMPストッパー膜  
 606 第1のレジストパターン  
 607 コンタクトホール  
 608 第2のレジストパターン  
 609 配線溝  
 610A プラグ  
 10 610B 上層配線  
 700 半導体基板  
 701 絶縁膜  
 702 下層配線  
 703 エッチングストッパー膜  
 704 層間絶縁膜  
 705 酸化シリコン膜  
 706 レジスト膜  
 706a 露光部  
 706b 未露光部  
 20 707 マスク  
 708 第1のレジストパターン  
 709 コンタクトホール  
 710 改質層  
 711 第2のレジストパターン  
 712 配線溝

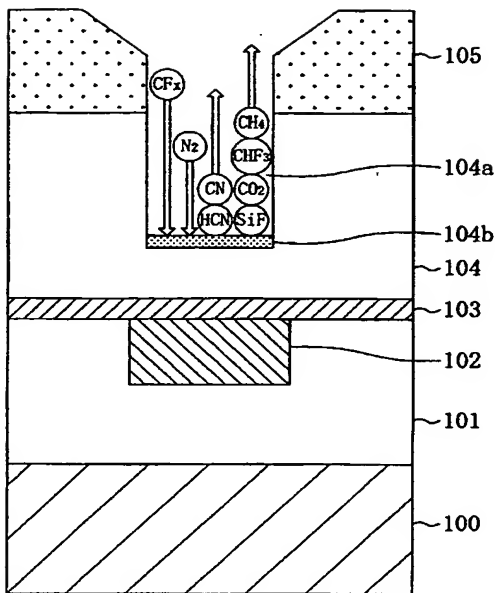
【図1】



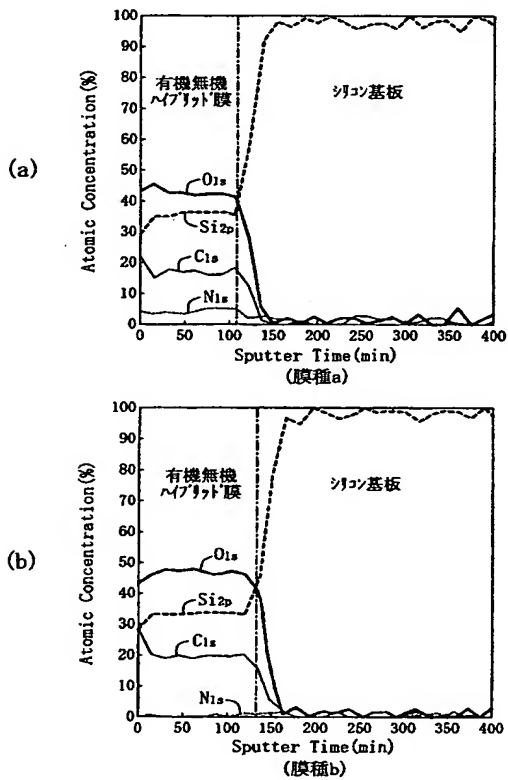
【図2】



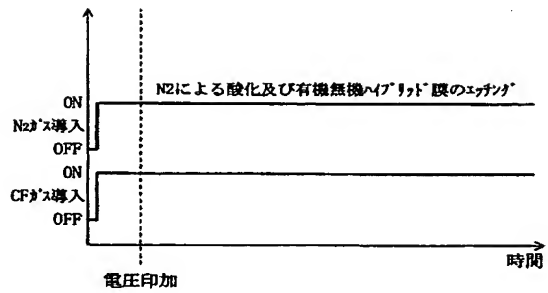
【図3】



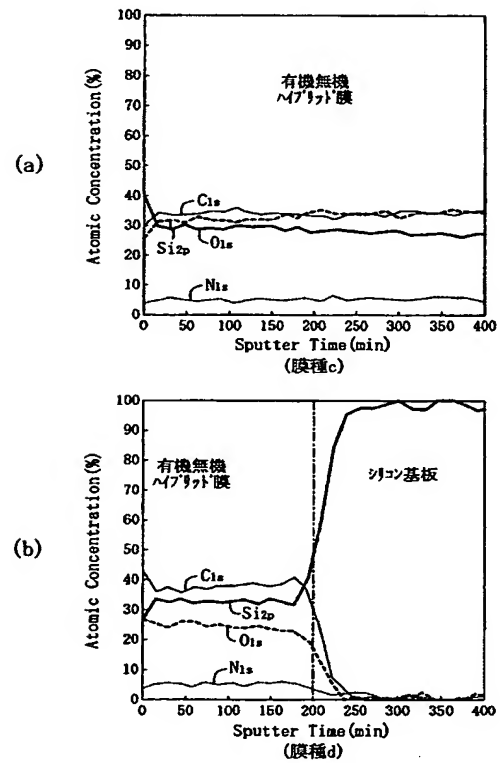
【図5】



【図4】

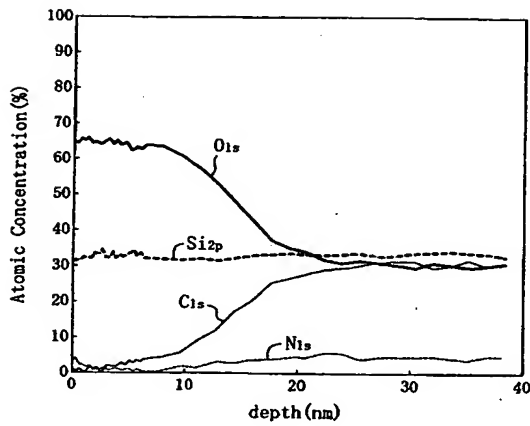


【図6】

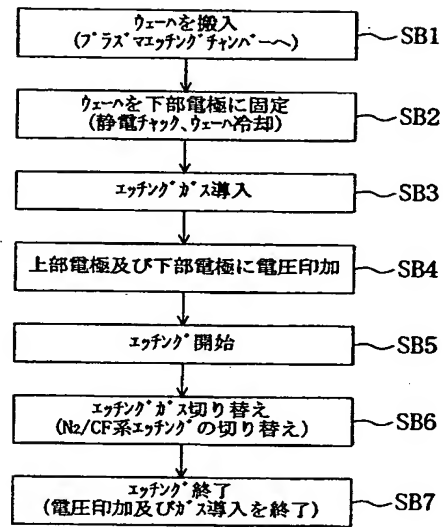




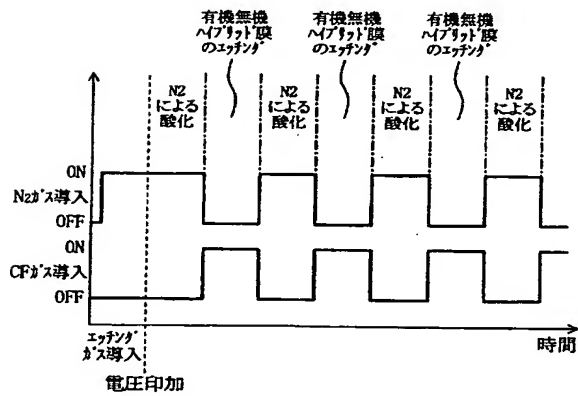
【図7】



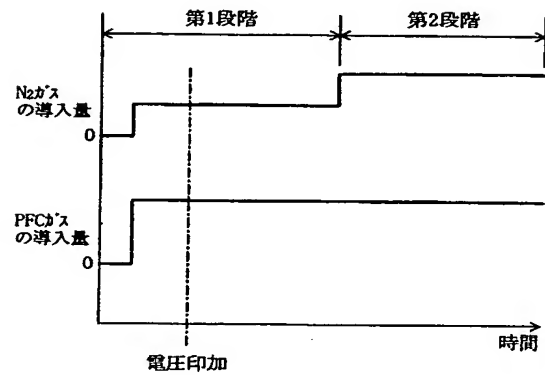
【図8】



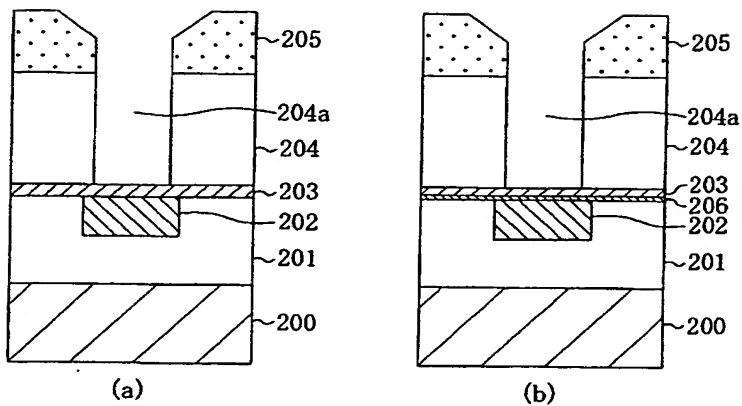
【図9】



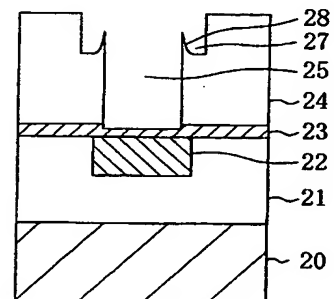
【図13】



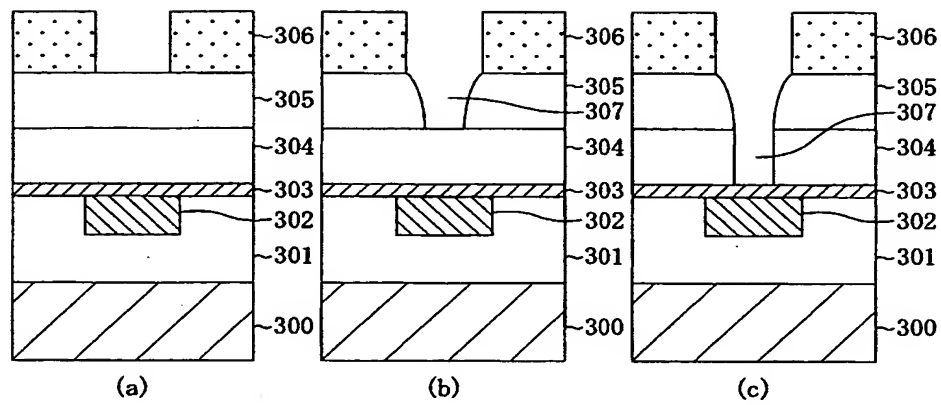
【図10】



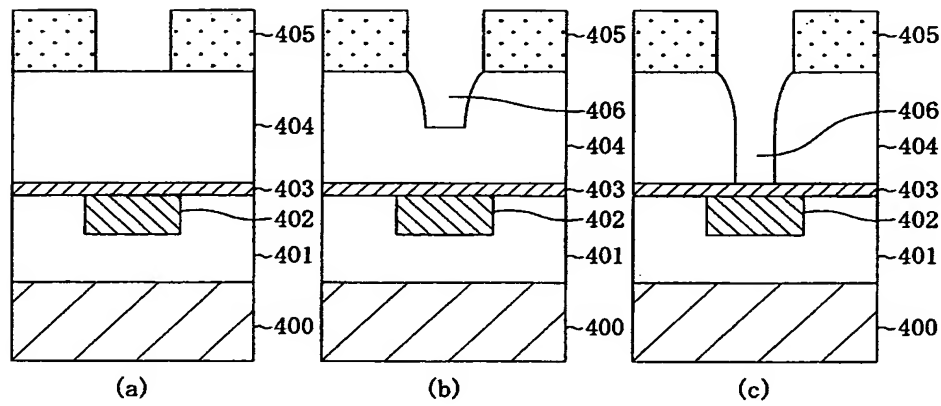
【図25】



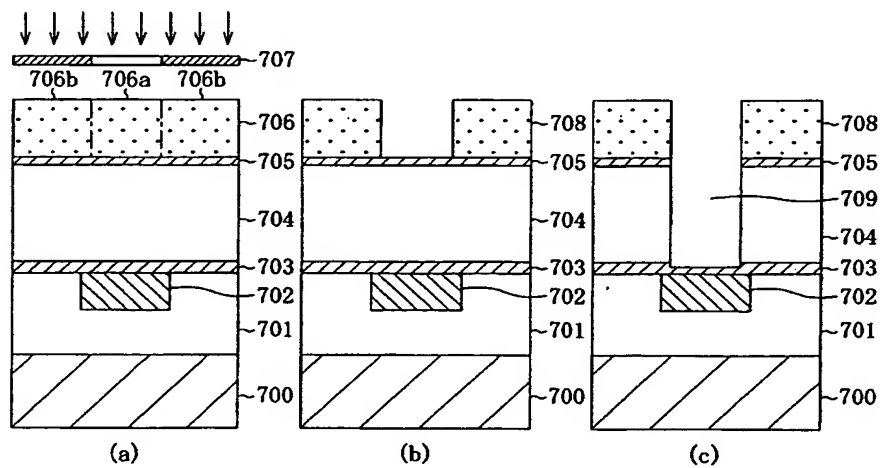
【図 11】



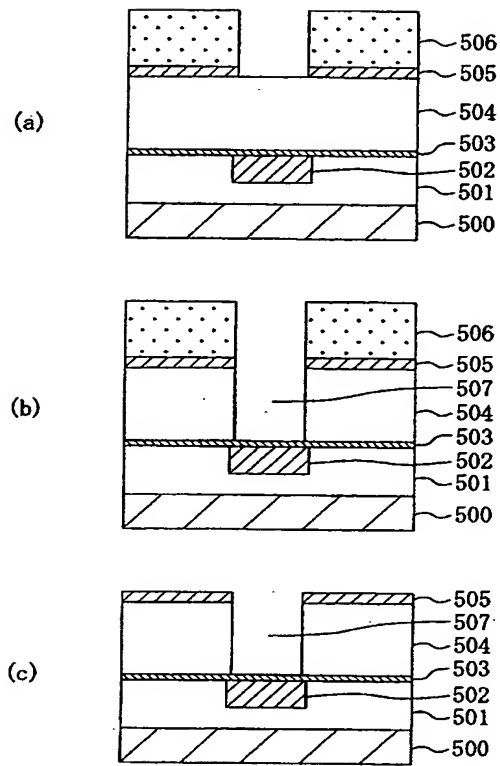
【図 12】



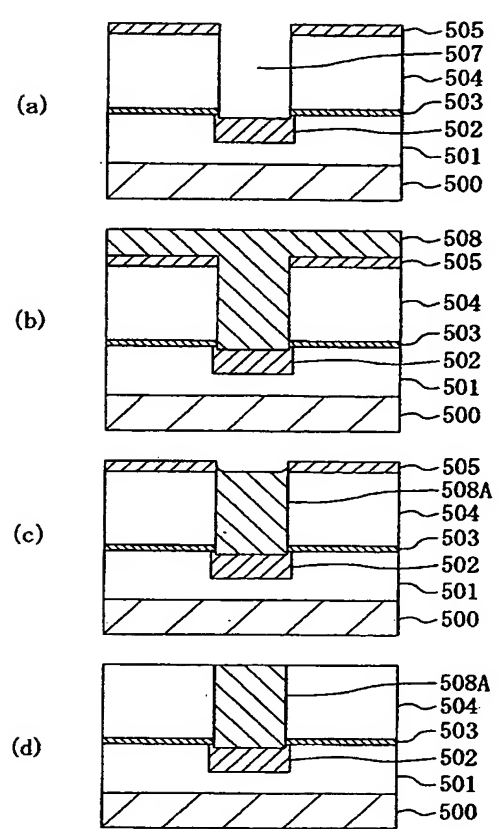
【図 19】



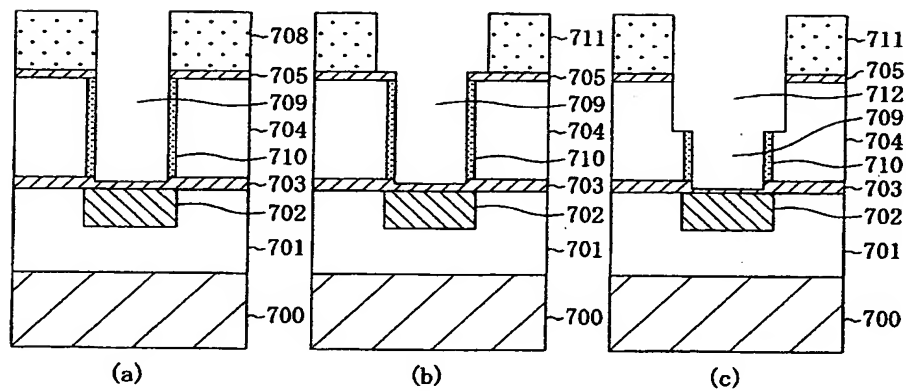
【図 14】



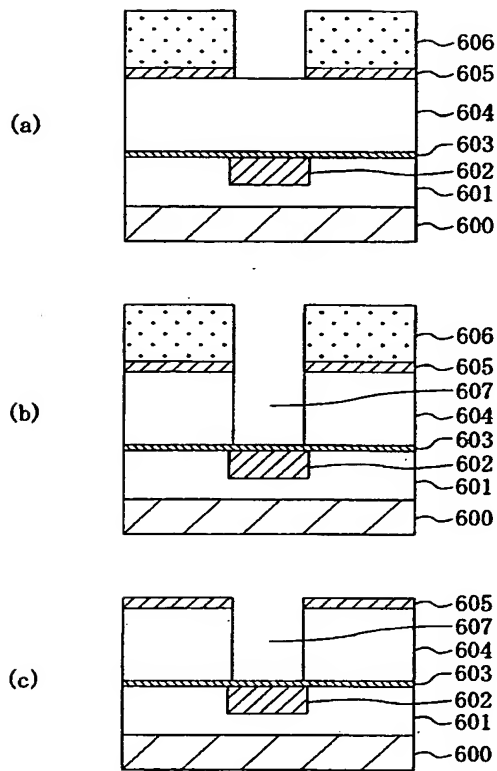
【図 15】



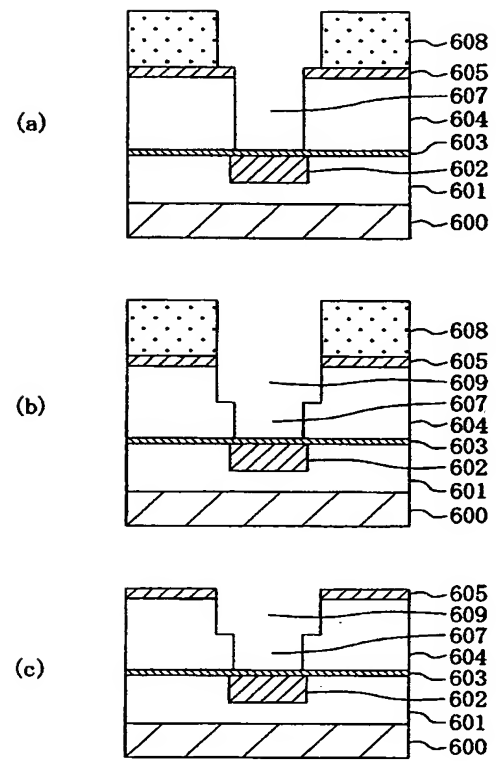
【図 20】



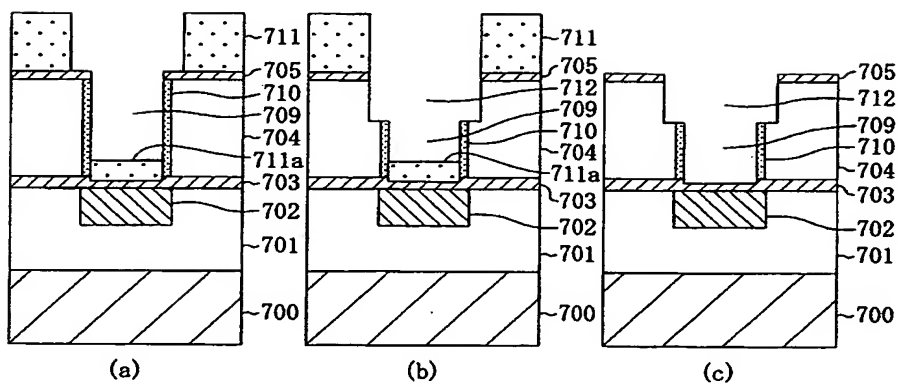
【図16】



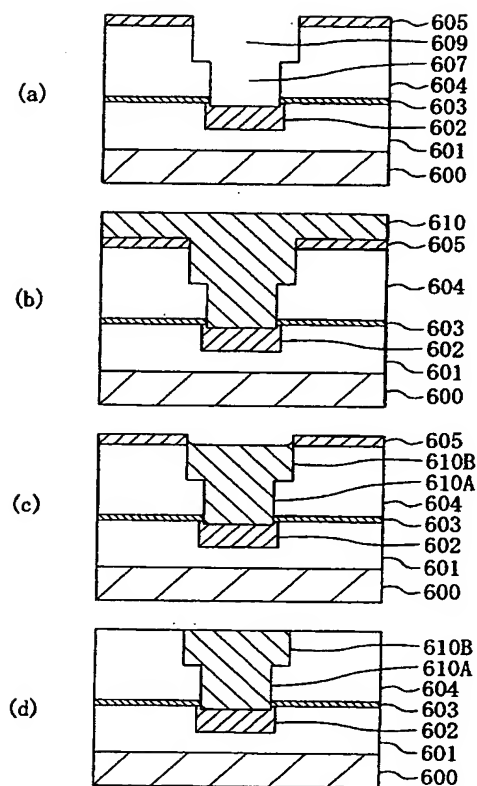
【図17】



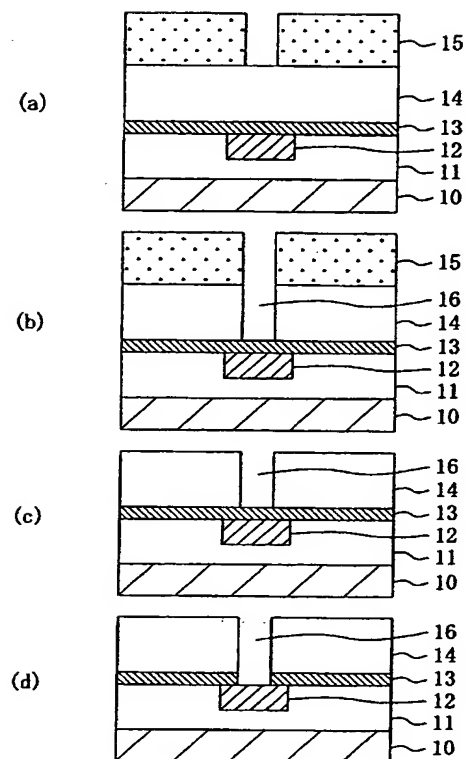
【図21】



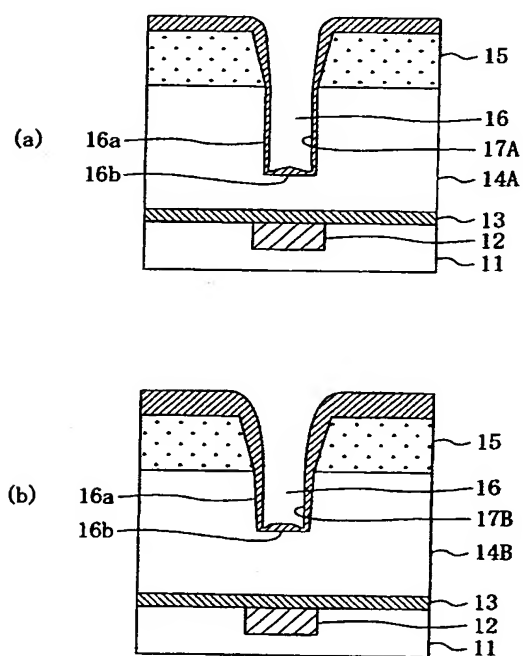
【図 18】



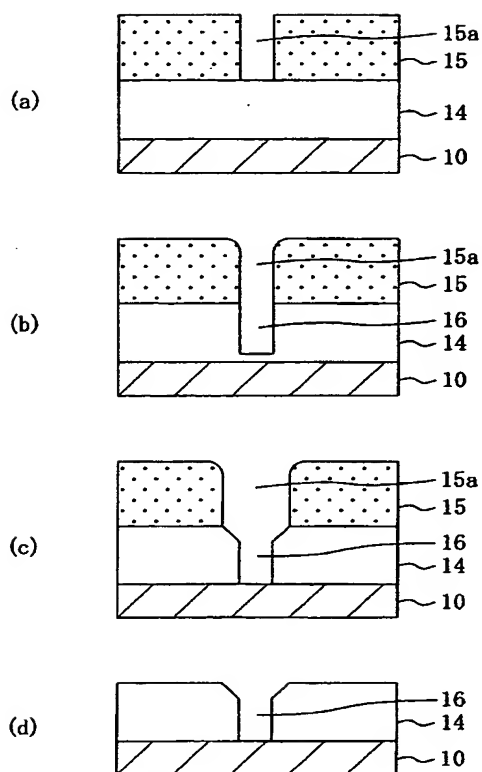
【図 22】



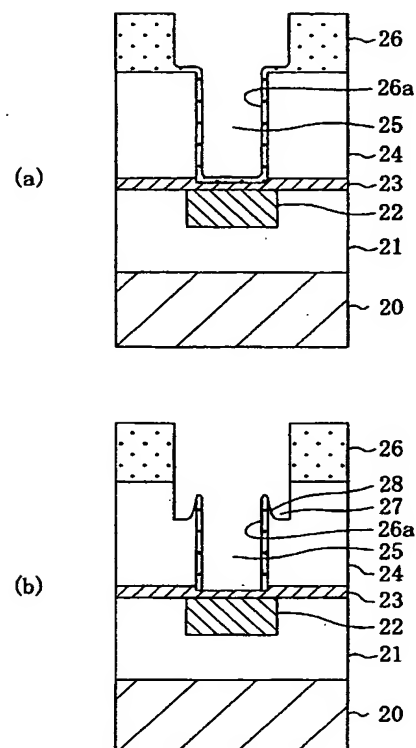
【図 26】



【図23】



【図24】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/90

ターミナル (参考)

S

(72) 発明者 中川 秀夫

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業  
株式会社内

Fターム (参考)

5F004 AA03 AA11 CA01 DA00 DA01  
 DA02 DA15 DA16 DA17 DA23  
 DA25 DA26 DA28 DB00 DB03  
 EA23 EA28 EB01 EB02 EB03  
 5F033 HH11 HH19 JJ01 JJ11 JJ19  
 KK08 KK09 KK11 KK12 MM01  
 MM02 MM13 NN31 NN32 QQ09  
 QQ10 QQ12 QQ15 QQ25 QQ31  
 QQ37 QQ48 RR00 RR01 RR06  
 SS01 SS03 SS11 SS15 XX00  
 XX01 XX09 XX24  
 5F058 AA10 AC03 AD09 AF02 AG04  
 AG10 BC08 BD09 BF02 BF07  
 BF27 BF37 BH12 BJ02